

Morphologie und Eigenschaften von scherungsinduziert-kristallisiertem Polyäthylen aus Lösung und "In Situ" polymerisiertem Polyäthylen

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

eingereicht beim

Fachbereich Physikalische Chemie

der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

Willi Grüber

aus Iserlohn

Marburg/Lahn 1976

Morphologie und Eigenschaften von scherungsinduziert-kristallisiertem Polyäthylen aus Lösung und "In Situ" polymerisiertem Polyäthylen

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

eingereicht beim

Fachbereich Physikalische Chemie

der Philipps-Universität Marburg/Lahn



**vorgelegt von
Willi Grüber
aus Iserlohn**

Marburg/Lahn 1976



Vom Fachbereich Physikalische Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn
als

Dissertation angenommen am

23.6.1976

Tag der mündlichen Prüfung

30.6.1976

Berichterstatter:

Prof.Dr. W.Ruland

Mitberichterstatter:

Prof.Dr. F.H.Müller

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1973 bis März 1976 im Institut für Polymere der Philipps-Universität Marburg/Lahn durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. W. Ruland danke ich für sein stetes Interesse am Fortgang dieser Arbeit und anregende Diskussionen sehr herzlich.

Besonderer Dank gilt Herrn Dipl.-Phys. A. Ziegeldorf für die elektronenmikroskopischen Arbeiten und Herrn Dipl.-Phys. W. Klüver für die Durchführung der Breitlinien-Kernresonanzmessungen.

Für Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop danke ich Herrn Dipl.-Phys. Fechner vom Fachbereich Geowissenschaften der Philipps-Universität Marburg.

Mein Dank gilt auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Personalmitteln.

Die Firma Hoechst AG., Frankfurt/M., hat freundlicherweise eine Probe Hostalen GUR zur Verfügung gestellt.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Kristallisation aus Lösung	4
2.1. Kristallisation aus ruhender Lösung	4
2.2. Kristallisation aus bewegter Lösung	7
2.2.1. Strömungsverhältnisse in einer Couette-Apparatur	8
2.2.2. Wachstumsmodelle für Shish-kebabs	11
3. Einfluß der Morphologie auf die chemische Reaktivität	15
4. Experimenteller Teil	18
4.1. Ausgangsmaterial	18
4.2. Kristallisation	18
4.3. Elektronenmikroskopie	20
4.4. Kalorimetrie	21
4.5. Salpetersäure-Oxidation	21
4.6. Schrumpfmessungen	22
4.7. Zugversuche	23
4.8. Kernresonanz- und Röntgenkleinwinkelmessungen	23
4.9. Viskositätsmessungen	24
5. Meßergebnisse und Diskussion zu Morphologie und Eigenschaften von Shish-kebabs	25
5.1. Fraktionierung während der Kristallisation	25
5.2. Elektronenmikroskopie	27
5.2.1. Ungewaschene Proben	27
5.2.2. Gewaschene Proben	32
5.3. Schmelz- und Temperverhalten	34
5.3.1. Einfluß der Kristallisationstemperatur	34
5.3.2. Einfluß der Aufheizgeschwindigkeit	37
5.3.3. Temperverhalten von Shish-kebabs	40
5.3.4. Strukturänderungen beim Tempern	43

	Seite
5.4. Einfluß der Oxidation mit Salpetersäure	46
5.4.1. Elektronenmikroskopie	47
5.4.2. Gewichtsänderung beim Abbau	47
5.4.3. Schmelzenthalpie aus DSC-Messungen	48
5.4.4. Schmelzverhalten	49
5.5. Thermomechanisches Verhalten	54
5.5.1. Schrumpf an nichtoxidierten Proben	55
5.5.2. Schrumpf an oxidierten Proben	57
5.6. Kraft-Dehnungsverhalten von Shish-kebabs	59
6. Meßergebnisse und Diskussionen zu "in situ" polymerisiertem PE	62
6.1. Morphologie von "in situ" polymerisiertem PE	62
6.2. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen	65
6.3. Schmelz- und Temperverhalten	67
6.4. Einfluß der Oxidation mit Salpetersäure	71
6.4.1. Rasteraufnahmen	71
6.4.2. Gewichtsabnahme	72
6.4.3. Schmelzwärme	73
6.4.4. Schmelztemperatur und Einfluß der Aufheiz- geschwindigkeit auf die Schmelztemperatur	75
6.4.5. Reduzierte spezifische Viskosität $[\eta]$ und viskosimetrischer Molekulargewichtsmittelwert $\overline{M}_\eta$	78
6.4.6. Kernresonanzmessungen	80
7. Zusammenfassung	83
8. Literaturverzeichnis	86

1. Einleitung und Problemstellung

Die Kenntnis der molekularen Struktur der Kettenmoleküle (Konformation) und ihrer übermolekularen Ordnung im festen Zustand sind für das Verständnis der mechanischen Eigenschaften von kristallisationsfähigen Polymeren eine wichtige Voraussetzung. Untersuchungen über die übermolekulare Struktur tragen deshalb dazu bei, das physikalische Verhalten von teilkristallinen Polymeren auf anschauliche Strukturmodelle zurückzuführen, die die gegenseitige räumliche Anordnung der amorphen und der kristallisierten Kettensegmente beschreibt.

Gezielte Veränderungen in der Struktur und damit verknüpft in den mechanischen Eigenschaften von kristallisationsfähigen Polymeren lassen sich auf zwei Wegen realisieren:

- a) chemische Modifizierung der Kettensegmente und Wahl geeigneter Synthesebedingungen (z.B. Bildung von Copolymeren, stereospezifische Polymerisation, Kristallisation während der Polymerisation, Festkörperpolymerisation),
- b) Variation der Verarbeitungsparameter (z.B. Kristallisationsbedingungen, mechanisch-thermische Nachbehandlung).

Die Bildung von faserigen Polyäthylen (PE)-Kristallen ist ein Beispiel dafür, wie sowohl geeignete Kristallisations- als auch Polymerisationsbedingungen die Morphologie eines kristallisierbaren Polymeren entscheidend beeinflussen können. Die systematische Untersuchung über Bildung und Eigenschaften von faserigen PE-Kristallen, wie sie bei der scherungsinduzierten Kristallisation aus Lösung entstehen, wurde 1965 durch PENNINGES [1] begonnen.

PENNINGES und Mitarbeiter [2] konnten zeigen, daß sich durch Rühren einer unterkühlten PE-Lösung mit Hilfe eines einfachen Zylinderrührers die Polymermoleküle im Strömungsgradienten orientieren und dehnen, bevor sie in faseriger Form auf der Rühreroberfläche kristallisieren.

Der Aufbau dieser faserigen Kristalle, in denen die Molekülketten parallel zur Faserachse verlaufen, zeigt eine zusammengesetzte Struktur. Sie bestehen aus vielen scheibenförmigen Lamellenkristallen, die in nahezu regelmäßigem Abstand auf einem aus zum Teil in gestrecktkettiger Form kristallisierenden Molekülen

bestehenden Rückgrat angeordnet sind. Aufgrund ihres besonderen, im Elektronenmikroskop erkennbaren Aufbaus, der an eine "Fleisch am Spieß" oder Schaschlik-Struktur erinnert, sind diese faserigen Kristalle in der Literatur [3] allgemein unter dem Namen "Shish-kebabs" bekannt.

Aus dieser Kombination von teilweise gestrecktkettig und lamellar kristallisierten Ketten ergibt sich ein faserverstärktes Material, in dem die Lamellen die Matrix bilden und durch ideale Haftung mit den Rückgraten verbunden sind. Daraus resultieren besondere mechanische und thermische Eigenschaften, die sich z.B. gegenüber reinem sphärolithisch kristallisiertem Material in höheren Werten für E-Modul und Reißfestigkeit und höherer Temperaturbeständigkeit ausdrücken.

In den letzten Jahren wurde gefunden, daß Shish-kebab-Strukturen nicht nur bei der Kristallisation aus bewegten Lösungen gebildet werden, sondern praktisch überall dort entstehen können, wo statisch oder dynamisch gedehnte Polymersysteme zur Kristallisation gebracht werden. Das gilt auch für den geschmolzenen Zustand und somit für technologische Prozesse, wie z.B. der Extrusion von Blasfolien [4] oder dünnwandigen Spritzgußteilen [5].

Die Kristallisation von Polymerschmelzen unter Spannung führt zu einer Morphologie, in der die Lamellen senkrecht zur Spannungsrichtung angeordnet sind.

KELLER und MACHIN [6] postulieren, daß die parallel zur Spannungsrichtung primär gebildeten Keimreihen als Nukleierungszentren für die Lamellen dienen und analog den Rückgraten bei der Kristallisation aus Lösung einen faserigen Aufbau zeigen.

Detaillierte morphologische Untersuchungen sind an isolierten Shish-kebabs aus schmelzkristallisiertem Material infolge schwieriger Präparation genügender Mengen bisher noch nicht durchgeführt worden.

Schließlich erhält man auch - wie bereits erwähnt - durch Wahl geeigneter Polymerisationsbedingungen ein faseriges Material, das direkt während der Polymerisation in einer Shish-kebab-Struktur kristallisiert. WIKJORD und MANLEY [7] konnten eine solche Struktur im Falle des PE in Gegenwart heterogener Ziegler-Natta-Katalysatoren erzeugen.

Die Bildung dieser wissenschaftlich und technisch interessanten Kristallstrukturen ist nicht nur auf Polyäthylen beschränkt, sondern wird auch bei anderen kristallisierbaren Polymeren, wie isotaktischem Polypropylen [8], isotaktischem Polystyrol [9,10], Polyoxymethylen [11], Polyäthylenoxid [12], Polyamid-4 [13] und PE-Polypropylen-Copolymeren [14] beobachtet.

Die Aufgabenstellung in der vorliegenden Arbeit besteht darin, Struktur und Eigenschaften von faserigen PE-Kristallen, wie sie bei der scherungsinduzierten Kristallisation von PE aus Lösung (Shish-kebabs) gebildet werden und in einem " in situ " polymerisierten PE, dem Hostalen GUR vorliegen, zu untersuchen und zu vergleichen.

Der Schwerpunkt der Untersuchungen liegt dabei in der Aufklärung des unterschiedlichen Schmelzverhaltens dieser Materialien im Vergleich zu schmelzkristallisiertem PE.

Die zur Untersuchung herangezogenen Methoden umfassen:

Durchstrahlungs- und Rasterelektronenmikroskopie, Kalorimetrie, chemischer Abbau mit c.HNO₃, Viskosimetrie, E-Modul- und Schrumpfmessungen, Röntgenkleinwinkelstreuung und Breitlinienkernresonanzspektroskopie.

2. Kristallisation aus Lösung

Das Wachstum von Polymerkristallen kann nach zwei unterschiedlichen Prozessen ablaufen.

Aus unbewegten Lösungen oder Schmelzen kristallisieren die Polymermoleküle in Form von Faltenlamellen und die Wachstumsfront verläuft senkrecht zur Kettenrichtung.

Im Gegensatz dazu verläuft das Kristallwachstum bei Kristallisation aus Lösung unter Scherung bevorzugt parallel zur Kettenrichtung. Diese Art des Wachstums beobachtet man auch bei der Kristallisation von orientierten Schmelzen [15], der Kristallisation von gedehntem Kautschuk [16] und auch bei der Verfestigungsphase während des Spinnprozesses [17].

2.1. Kristallisation aus ruhender Lösung

Die systematischen Untersuchungen an PE-Einkristallen durch KELLER [18] und FISCHER [19] haben zu einem heute allgemein anerkannten Modell der kristallinen Feinstruktur geführt. Die an Einkristallen gewonnenen Erkenntnisse sind auf schmelzkristallisiertes Material übertragbar und von großem Nutzen für das Verständnis seiner physikalischen Eigenschaften.

Im folgenden werden die wesentlichen Vorgänge bei der isothermen Kristallisation aus ruhender Lösung aufgezeigt, um sie später mit denen bei der Kristallisation aus Lösung unter Scherung vergleichen zu können.

Kühlt man die verdünnte Lösung eines kristallinen polymeren Stoffes ab, so fällt das Polymere in Form von Einkristall-Lamellen mit einer einheitlichen, von der Kristallisationstemperatur abhängigen Lamellendicke in der Größenordnung von $100 \text{ \AA}$ aus [20]. Im Elektronenmikroskop erkennt man einzelne, rautenförmige Plättchen oder auch pyramiden- und spiralförmig übereinandergeschichtete Lamellenpakete. In konzentrierten Lösungen beobachtet man übergeordnete Einheiten, die man als Vorstufen von Sphärolithen auffassen kann [21].

Mit Hilfe von Elektronenbeugungsmessungen und Röntgenkleinwinkelstreuung kann man feststellen, daß die Molekülketten senkrecht auf den Grund- und Deckflächen der Lamellen stehen.

Aus thermodynamischen Überlegungen folgt, daß mit zunehmender Unterkühlung die kritische Keimgröße und auch die Keimbildungsarbeit kleiner wird, wobei die Keimbildungsgeschwindigkeit anwächst.

Die Wachstumsgeschwindigkeit stabiler Keime durch Einordnen zusätzlicher Molekülteile in die Kristall-Lamellen ist weitgehend von der Diffusion abhängig und erreicht ihren Maximalwert knapp unterhalb des Schmelzpunktes.

Die makroskopisch beobachtbare Bildungsgeschwindigkeit des kristallinen Materials ist nun das Produkt der Keimbildungsgeschwindigkeit und der Wachstumsgeschwindigkeit des Keimes und hat bei etwa 8/9 des Schmelzpunktes ihren Maximalwert [22].

Infolge des Kettencharakters der kristallisierenden Einheiten und der dadurch verursachten kinetischen Hemmung beim Kristallisationsvorgang findet man bei polymeren Systemen Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewichtszustand, was sich z.B. im Schmelzverhalten deutlich bemerkbar macht.

Die lamellenförmigen Kristalle werden durch Kristallitgröße und Schmelzpunkt charakterisiert. Infolge des Einflusses der Grenzflächenenergie schmelzen kleinere Kristalle bei tieferen Temperaturen auf als größere. Für einen Lamellenkristall der Dicke L , dessen seitliche Abmessungen so groß sind, daß man die Energie der lateralen Grenzflächen vernachlässigen kann, erhält man nach THOMSON [23]

$$T_M = T_M^0 \left(1 - \frac{2 \sigma_e}{\Delta H_k^\infty \cdot \rho_k \cdot L} \right) \quad (1)$$

Hier bedeuten :

T_M^0 = Gleichgewichtsschmelzpunkt ($^{\circ}\text{K}$) des in allen Richtungen unendlich ausgedehnten Kristalls ($L = \infty$)

T_M = Gleichgewichtsschmelzpunkt ($^{\circ}\text{K}$) eines Kristalls mit endlicher Dicke L

ΔH_k^∞ = Schmelzenthalpie des unendlich ausgedehnten Kristalls (cal/g)

ρ_k = Dichte der kristallinen Phase am Schmelzpunkt (g/cm³)

L = Kristallitdicke (cm)

σ_e = spezifische longitudinale Grenzflächenenergie (erg/cm²)

Die Anwendung der Gl. (1) auf das Schmelzverhalten der Polymeren bringt eine Reihe von Schwierigkeiten mit sich:

- a) Überhitzungserscheinungen können auftreten, die einen höheren Schmelzpunkt T_M^0 vortäuschen [24];
- b) während des Schmelzprozesses können Rekristallisationsvorgänge stattfinden, die ein Anwachsen der ursprünglichen Kristallitgröße zur Folge haben [25];
- c) die in Gl. (1) auftretenden Größen sind in vielen Fällen schwierig zu bestimmen. Dies gilt vor allem für die Dicke L der Kristallite. Sie muß bekannt sein, um aus einer Auftragung von T_M gegen $1/L$ die meistens unbekannten Größen T_M^0 und σ_e berechnen zu können.

Unter weitgehender Eliminierung der oben genannten Schwierigkeiten kommen verschiedene Autoren [26, 27] in guter Übereinstimmung zu folgenden Werten für σ_e , T_M^0 , ΔH_k^∞ und ρ_k :

$$\sigma_e = 79.5 \pm 2.5 \text{ erg/cm}^2$$

$$\Delta H_k^\infty = 70 \text{ cal/g}$$

$$T_M^0 = 141.5^\circ\text{C}$$

$$\rho_k = 0.952 \text{ g/cm}^3$$

2.2. Kristallisation aus bewegter Lösung

Synthetische und natürliche Makromoleküle zeigen eine große Tendenz zur Faserbildung und man sollte intuitiv annehmen, daß die Polymerkette in Faserrichtung die größte Ausdehnung hat. Daß dies nicht der Fall ist, haben die Untersuchungen an PE-Einkristallen gezeigt, aus denen überraschenderweise hervorging, daß die Kristalle lamellar aufgebaut sind, mit den Ketten nicht in längster, sondern in kürzester Kristallrichtung verlaufend.

Intensive Untersuchungen [3] über die Bildung von faserigen Kristallen haben gezeigt, daß es allein von den Kristallisationsbedingungen abhängt, ob ein Kristall lamellar oder faserig aufgebaut wird und daß beide Formen nebeneinander vorkommen können. Dabei gilt als Prinzip, daß die Kristallisation von Kettenmolekülen aus statistischer Konformation zur Kettenfaltung führt, während Moleküle, die vor der Kristallisation in irgendeiner Weise gedehnt werden, faserige Kristalle

bilden. Werden dabei in einem gegebenen System nicht alle oder auch nur annähernd alle Ketten gedehnt, so werden zuerst die Ketten mit ausreichender Dehnung in faseriger Form kristallisieren. Diese Fasern stehen dann als Keime für den Rest der Moleküle zur Verfügung zur Kristallisation unter Kettenfaltung.

Als Ergebnis resultiert eine zusammengesetzte Struktur, nämlich faserige Rückgrate mit lamellaren Überwachungen, wie sie z.B. bei der Kristallisation aus gerührter Lösung entsteht und in Abbildung 2 gezeigt wird.

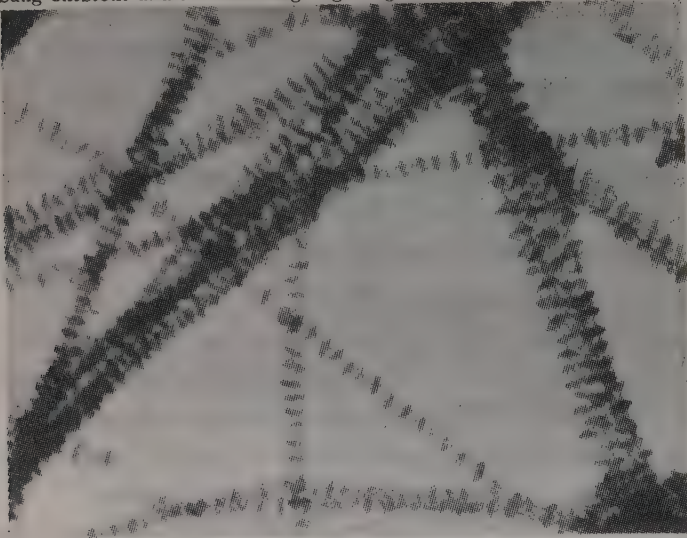


Abb.2: Faserige PE-Kristalle mit Shish-kebab-Struktur.

2.2.1. Strömungsverhältnisse in einer Couette-Apparatur

Von ebenso großem Interesse wie der Aufbau der Shish-kebabs ist die Suche nach den Ursachen für ihre Bildung. Zusammenhänge zwischen Strömungsbedingungen und morphologischer Struktur bei der Kristallisation aus Lösung wurden bisher wenig erforscht.

In der Couette-Apparatur wird das Strömungsfeld in dem Spalt zwischen zwei konzentrischen Zylindern erzeugt, von denen einer in Rotation versetzt wird. Ist die Spaltbreite (Δr) viel kleiner als der Radius (r_1) des Innenzylinders, so kann

bei vernachlässigbaren Trägheitseffekten (kleiner Reynoldszahl) das Strömungsfeld in dem Ringspalt als zweidimensional angesehen werden mit konstantem transversalen Geschwindigkeitsgradienten. TAYLOR [28] konnte zeigen, daß diese laminare Strömung mit wachsender Drehzahl aufgrund von stärker werdenden Zentrifugalkräften, die die Flüssigkeit gegen den Außenzylinder drückt, instabiler wird. Das Anwachsen dieser Instabilität führt zu einem stationären dreidimensionalen Strömungsfeld, den "Taylor-Wirbeln". In der Abbildung 3 ist ein Ausschnitt aus den Strömungsverhältnissen im Kristallisationsgefäß schematisch wiedergegeben.

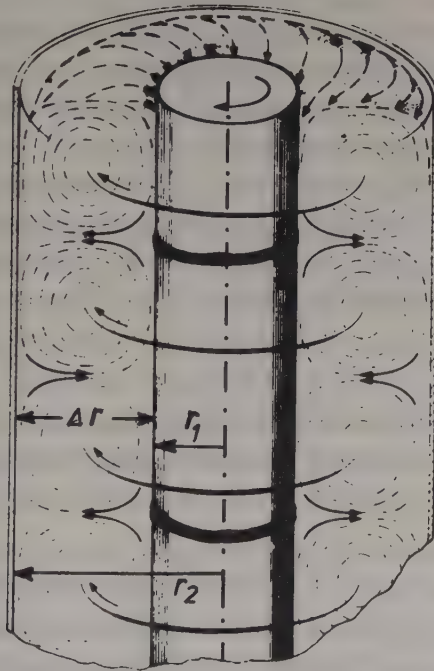


Abb.3: Ausschnitt aus den Strömungsverhältnissen während der Kristallisation in einem koaxialen Zylinder (nach [2]).

- Strömungslinien der "Taylor-Wirbel"
- Flugbahnen der Fasern in den Zentren der "Taylor-Wirbel"
- kristallisierte Fasern auf der Rührwelle .

PENNINGS konnte bei der Messung der Kristallisationskinetik [29] feststellen, daß rein laminare Scherströmung nicht zur Induzierung der Kristallisation ausreicht. Die Kristallisation setzt aber spontan oberhalb einer kritischen Drehzahl ein, die mit der Ausbildung von "Taylor-Wirbeln" verbunden ist, und kann direkt durch das Auftreten von rotierenden Fasern in der Lösung beobachtet werden. Das Erscheinen von "Taylor-Wirbeln" läßt sich durch Vergleichsmessungen mit niedermolekularen Flüssigkeiten gleicher Viskosität, in denen Farbstoffpartikel suspendiert sind, direkt sichtbar machen.

Die Strömungsverhältnisse in diesen "Taylor-Wirbeln" sind die Ursache dafür, daß die normalerweise in ruhenden PE-Lösungen bei Kristallisationstemperaturen von über 96°C [30] gar nicht ablaufende Kristallisation überhaupt ermöglicht wird. Entscheidend für den Keimbildungsprozeß ist, daß in der Berührungsfläche zwischen benachbarten, gegenläufig rotierenden "Taylor-Wirbeln", dort wo die Strömung sich vom Rührer zur Gefäßwand hin bewegt, ein Geschwindigkeitsgradient parallel zur Strömungsrichtung vorliegt, der eine Dehnströmung verursacht. Diese Dehnströmung ist nahezu frei von Scherung, da ein transversaler Geschwindigkeitsgradient zu einer feststehenden Wand nicht auftreten kann. Infolgedessen wird eine Rotation der Moleküle, die notwendigerweise durch Scherung ausgelöst wird, eliminiert.

Die Dehnströmung senkt auch die zur Kristallisation notwendige Energiebarriere und ist die Triebkraft für eine Erhöhung der Keimbildungs- und Kristallisationsrate, da kontinuierlich Knäuelabschnitte gedehnt und zusammengelagert werden.

Das Ausmaß der Kettendehnung hängt vom Wechselspiel zwischen Molekülorientierung und Molekülrelaxation ab und wächst bei konstanter Dehnung mit steigendem Molekulargewicht an. Als unterste Grenze zur Ermöglichung einer Kristallisation aus Lösung in faseriger Form gibt PENNINGS [29] ein Molekulargewicht von ungefähr $50 \cdot 10^3$ an. Kurze Moleküle verhindern aufgrund ihrer hohen Beweglichkeit die Ausbildung von stabilen Kristallisationskeimen.

Zur Erzeugung von Strömungen mit longitudinalen Geschwindigkeitsgradienten ist neben der Couette-Apparatur auch das Kegel-Platte-Viskosimeter [31], eine aus vier gegenläufig rotierenden Walzen bestehende Emulsionsapparatur [32] und eine Apparatur mit einem oszillierenden elliptischen Tauchkörper in einem zylindrischen Gefäß [33] angewendet worden. Die Apparaturen erlauben aufgrund besserer stationärer Strömungsbedingungen zudem teilweise eine mathematische Erfassung des Strömungsvorganges. Druckwellen von einer Ultraschallquelle besitzen ebenfalls parallel zur Fortpflanzungsrichtung einen Geschwindigkeitsgradienten und sind deshalb auch zur Darstellung von Shish-kebabs geeignet [34].

FRANK, KELLER und MACKLEY [35] entwickelten "Prallstrahl-Apparaturen", in denen die Kristallisation sowohl für die Lösung als auch für die Schmelze polarisationsoptisch verfolgt werden kann. Durch geschickte Experimentführung wird Rotation der Moleküle durch Scherung weitgehend ausgeschaltet.

Eine elegante Darstellungsmethode für Shish-kebabs gelang MACKLEY [36]. Rotation eines leichten Drahtgeflechts in einer Polymerlösung führt sowohl zur Keimbildung wie zum Wachstum von Fasern. Die Shish-kebabs bilden ein fein verteiltes Netzwerk auf dem Gazegeflecht, das direkte Beobachtungen im Elektronenmikroskop erlaubt.

Ungeklärt ist die Darstellung von Shish-kebabs nach der Methode von JAMET und PERRET [37]. Letztere konnten Shish-kebabs durch Behandeln von PE-Pulver mit heißem Xylol- oder Toluoldampf direkt auf Elektronenmikroskopienetzchen erzeugen.

2.2.2. Wachstumsmodelle für Shish-kebabs

Basierend auf den experimentellen Beobachtungen von PENNINGS scheint der wesentliche Teil des Keimbildungsschrittes abgesichert und besteht in dem simultanen Dehnen und Zusammenfließen von Clustern aus überwiegend hochmolekularen Ketten. Dagegen sind die Vorstellungen über den Wachstumsprozeß der Kristallisationskeime zur endgültigen Shish-kebab-Struktur noch geteilt.

Nach dem von PENNINGS vorgeschlagenen Wachstumsmodell [14] verläuft der Aufbau der Shish-kebabs in zwei Stufen. In einem ersten Schritt erfolgt die Anlagerung der Knäuel an das wachsende Faserende. Durch Einbau von Teilen des Knäuels in

das wachsende Kristallgitter wird deren Rotation verhindert. Bedingt durch die Strömungsverhältnisse sollen die Ketten aus dem Knäuel herausgezogen werden und in gänzlich gestrecktkettiger Form das Rückgrat bilden.

In einem zweiten Schritt sollen dann beim Abkühlen der Lösung die Lamellen die Rückgrate überwachsen. Zur Untermauerung dieses Konzepts wird u.a. die Überhitzung der Kristalle beim Aufschmelzen [38,39] und die Molekulargewichtsverteilung nach Abbau mit rauchender Salpetersäure [40,41] angeführt.

Andere Autoren, wie Mc HUGH und SCHULTZ [33] oder KRUEGER und YEH [42], sind der Meinung, daß die Lamellen - gesteuert durch den Wachstumsprozeß - mit dem Rückgrat molekular verbunden sind. Als Argument führen sie an, daß die Lamellen durch intensives Waschen mit Xylol auch bei höheren Temperaturen und nach vorausgegangener Oxidation mit Salpetersäure nicht zu entfernen sind. Die Isolierung von "nackten", d.h. lamellenfreien Rückgraten, wie sie PENNINGS [14] beschreibt, scheint daher fragwürdig.

NAGASAWA und SHINOMURA [43] schlagen im wesentlichen aufgrund von elektronenmikroskopischen Beobachtungen ein Modell vor, wonach die Strömungsbedingungen in den wachsenden Lamellen die Ausbildung von Schraubenversetzungen fördern, was zu einem spiralförmigen Wachsen von dichtgepackten Lamellen führt. Anschließend erfolgt dann durch Scherdeformation die Ausbildung der Shish-kebab-Struktur. In der Abbildung 4 ist ein Teil einer Shish-kebab-Faser mit erkennbarem spiralförmigem Aufbau dargestellt. Diese Strukturen sind aber nicht von grundsätzlicher Natur, sondern eher zufällig.

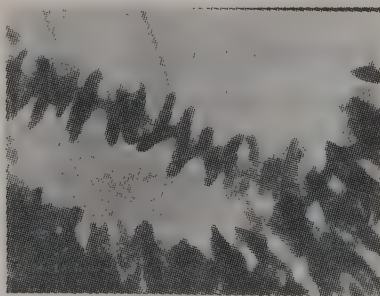


Abb. 4: Spiralförmige Lamellenanordnung bei Shish-kebabs.

Von Mc HUGH und FORREST [44] wird in Anlehnung an PENNINGS ein verfeinertes Wachstumsmodell (Abb.5) vorgeschlagen, das auch in den Rückgraten bereits Kettenfaltung berücksichtigt und das gleichzeitige Wachsen von Rückgraten und Lamellen erlaubt.

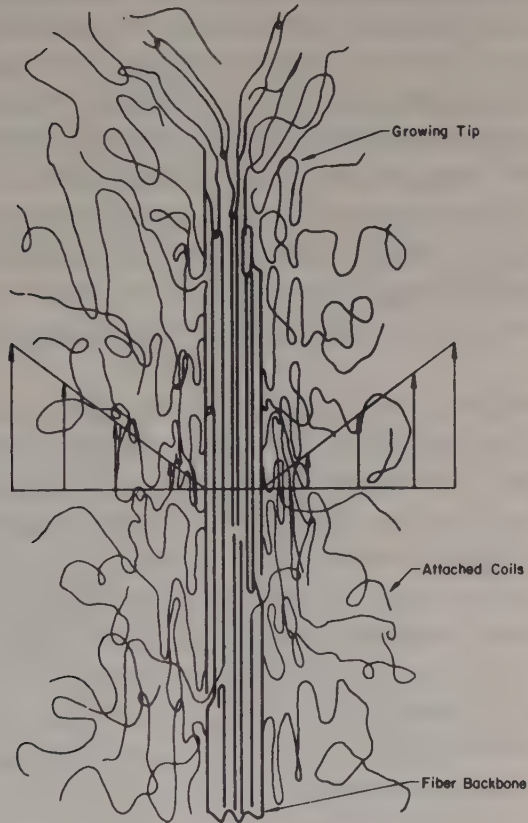


Abb.5: Schematische Darstellung des Wachstums von Shish-kebabs unter dem Einfluß eines Schergradienten (nach [44]).

Wie PENNINGS und Mitarbeiter [45,46] in neueren Experimenten zeigen können, erfolgt das Wachstum von Faserkeimen auch dann, wenn reine Scherströmung vorliegt, wie z.B. in einer Kapillare oder in einem engen Ringspalt. Die wachsenden Fasern zeigen auch deutlich die Shish-kebab-Morphologie. Man muß aus diesen Experimenten schließen, daß nur für eine Keimbildung Dehnströmungen erforderlich sind, daß einfache Scherung aber ausreicht um den Wachstumsprozeß fortzusetzen.

3. Einfluß der Morphologie auf die chemische Reaktivität

Zur Charakterisierung des festen Zustandes von Polymeren werden überwiegend physikalische Untersuchungsmethoden (Röntgenstreuung, Elektronenmikroskopie, Breitlinien-NMR, Kalorimetrie etc.) benutzt, die jeweils über Teilprobleme (Kristallinität, Überstruktur, Beweglichkeit der Kettensegmente etc.) Auskunft geben. Im allgemeinen ist die Struktur der Polymeren im festen Zustand jedoch so komplex, daß physikalische Untersuchungsmethoden allein keine vollständige Charakterisierung gestatten. Wenn auch z.B. die Kristallisation unter Kettenfaltung durch verschiedene Untersuchungsergebnisse hinreichend bewiesen ist, so gibt es zur Zeit noch kein befriedigendes Modell der Struktur dieser Faltungszonen und der Abhängigkeit ihrer Struktur von den Kristallisationsbedingungen.

Andererseits sind die mechanischen und elektrischen Eigenschaften von teilkristallinen Polymeren stark von den ungeordneten Bereichen abhängig, während die physikalischen Strukturuntersuchungsmethoden überwiegend auf die geordneten Bereiche ansprechen.

Von chemischen Untersuchungsmethoden, d.h. Untersuchungen der Reaktivität von Polymeren im festen Zustand, sollte man erwarten, daß sie empfindlicher auf Änderungen in der Struktur der ungeordneten Bereiche ansprechen, da die Moleküle in diesen Bereichen geringerer Dichte leichter zugänglich sind und chemisch reaktivere Konformationen anbieten können. Der Unterschied in der Reaktionsfähigkeit zwischen fehlgeordneten Deckschichten und kristallinem Inneren ist zuerst an lamellaren Polymereinkristallen, die als Modelle für den festen teilkristallinen Zustand stehen, getestet worden. Der Abbau von Polyolefinen mit rauchender Salpetersäure [47-52] oder mit Ozon [53], die Halogenierung von Polyolefinen [54, 55], die hydrolytische Spaltung von Cellulose [56] und Polyestern [57] sind Beispiele, in denen erfolgreich gezeigt werden konnte, daß Polymereinkristalle bevorzugt von den Deckflächen her angegriffen werden. Als Ergebnis der oxidativen oder hydrolytischen Spaltung werden meist einheitliche Oligomere gebildet, deren Kettenlänge näherungsweise der Dicke der Lamellen oder ihrem Vielfachen entspricht. Man kann auch daran denken, durch chemische Modifikation der Kettensegmente in den amorphen Deckflächen (Kettenschlaufen) regelmäßige Copolymere herzustellen, da die im Inneren der Polymereinkristalle angeordneten Kettensegmente einer chemischen Reaktion nicht zugänglich sind.

Ein Beispiel dafür ist die Dehydrohalogenierung von Einkristallen aus Polyvinylidenchlorid [58], die zu regelmäßigen Copolymeren mit einer kristallinen Phase aus unveränderten Vinylidenchlorid-Einheiten und einer Deckfläche, in der alle zugänglichen Segmente eine Doppelbindung enthalten, führt. Diese Doppelbindungen können selektiv durch Osmiumtetroxid gespalten und damit analytisch erfaßt werden. Ein ähnliches Prinzip wird angewendet bei der Epoxidierung und anschließenden Glykolspaltung der Doppelbindungen in den Deckflächen von Einkristallen aus trans-1.4-Polybutadien [59]. Ziel solcher Untersuchungen war stets die Bestimmung von Zahl und Anordnung der zugänglichen Kettensegmente in den Deckflächen lamellarer Einkristalle, um hieraus bestimmte Modelle über die Struktur der Deckflächen abzuleiten [60].

WEGNER und WIEMERS [61] benutzen die unterschiedliche Reaktionsfähigkeit von Kettensegmenten verschiedener chemischer Struktur in den Deckflächen lamellarer Einkristalle, um zwischen den möglichen Anordnungen der Comonomereinheiten (Ester / Äther) in solchen Kristallen zu unterscheiden. Dadurch können sie die Frage klären, ob bei der Kristallisation eines A-B-Copolymeren die B-Einheiten vom Gitter der A-Sequenzen während der Kristallisation ausgeschlossen werden [62] oder ob das Gitter der A-Einheiten sie als Fehlstellen oder im Sinne eines isomorphen Ersatzes einschließt [36].

KANIG [64] entwickelte ein Kontrastierverfahren für Polyolefine, um die geringen Dichteunterschiede in der Morphologie zu erhöhen. Das Verfahren beruht auf der selektiven Reaktion von flüssiger oder gasförmiger Chlorsulfonsäure mit den nichtkristallinen Schichten. Dabei werden neben anderen Gruppen hauptsächlich SO_3H -Gruppen gebildet, in die nachträglich noch mit wäßriger Uranylacetat-Lösung Uranylguppen eingeführt werden. Hierdurch erreichen die nichtkristallinen Zwischenschichten eine höhere Dichte als die kristallinen Lamellen, so daß elektronenmikroskopische Abbildungen von Ultradünnschnitten beide Phasen kontrastreich wiedergeben können.

Die leichtere Zugänglichkeit der ungeordneten Bereiche zeigt sich auch in einer bevorzugten Lösungsmittelaufnahme bzw. Quellung [65, 66]. Die Geschwindigkeit, mit der ein Lösungsmittel aufgenommen wird, hängt u.a. vom Orientierungsgrad, vom Kristallanteil und der thermischen Vorbehandlung des Materials ab.

Bei der an PE-Einkristallen durch Strahlung hervorgerufenen Vernetzung [67] erkennt man, daß unter geeigneten Bedingungen die Vernetzungsbrücken sich bevorzugt in der Nähe der Oberfläche der Falten befinden. Diese Abweichung von einer statistischen Verteilung der Vernetzungsbrücken deutet auch hier auf eine erhöhte Reaktivität der amorphen Phase hin.

4. Experimenteller Teil

4.1. Ausgangsmaterial

Ausgangsmaterial für die Kristallisation war Hostalen GUR, ein pulverförmiges Niederdruck-Polyäthylen, das als "in situ"-Polymerisat bei der heterogenen Polymerisation von Äthylen mit Ziegler-Natta-Katalysatoren anfällt. Da dieses PE - durch den Polymerisationsprozeß bedingt [68] - eine besondere Mikrostruktur aufweist, die noch nicht durch einen Schmelzprozeß zerstört worden ist, wird es auch als "as-polymerized" PE bezeichnet.

Folgende Kenndaten werden vom Hersteller angegeben:

Kristallitschmelzbereich (Polarisationsmikroskop)	135 - 138 ⁰ C
reduzierte Viskosität η_{sp}/c (0.03 % in Dekalin bei 135 ⁰ C)	20 dl/g
Molekulargewicht $\overline{M}_n$ (Osmometer)	$1 \cdot 10^5$
Molekulargewicht $\overline{M}_w$ (Lichtstreuung)	$1.5 \cdot 10^6$

Hostalen GUR unterscheidet sich von den bisher im wesentlichen für die Kristallisation aus Lösung unter Scherung benutzten Marlex-Typen (z.B. MARLEX 6050, $\overline{M}_w = 9 \cdot 10^4$) durch sein hohes Molekulargewicht. Die Molekulargewichtsverteilung ist recht breit ($U \approx 15$), liegt jedoch stark im Bereich hoher Molekulargewichte.

4.2. Kristallisation

Die Kristallisation wurde in thermostatisierbaren, zylindrischen Glasgefäßen von 48 mm Innendurchmesser durchgeführt (siehe Abb. 6). Als Rotoren wurden polierte oder an der Oberfläche leicht gerändelte Metallzylinder und ein 8-blättriger Propellerrührer eingesetzt. Da der Ringspalt zwischen Gefäßwand und Rührer nur 0.5 mm beträgt, sind zur Zentrierung des Rotors ein Gelenk und eine Teflonscheibe notwendig. Der Antrieb des Rotors erfolgt durch einen im Drehzahlbereich von 200 - 2000 U/min stufenlos regulierbaren Motor. Die Rührwelle war in einer Stopfbuchse gelagert, so daß Schmierprobleme bei längeren Betriebszeiten nicht auftraten.

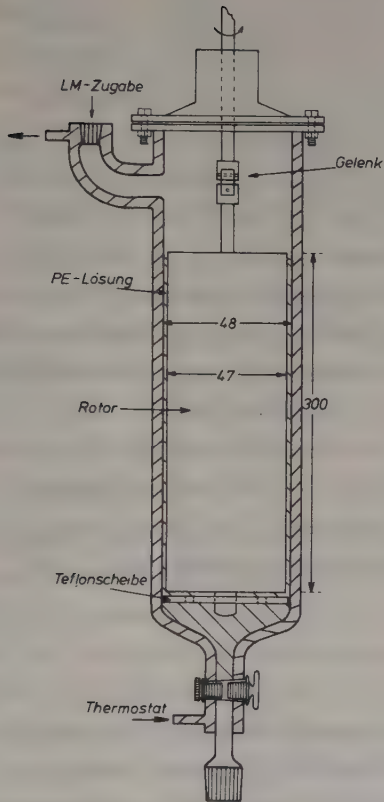


Abb. 6:

Kristallisationsapparatur zur Herstellung von Shish-kebabs (Maßangaben in mm).

Zur Temperierung der Kristallisationsgefäße wurde Triäthylenglykol aus einem Thermostaten durch den Thermomantel gepumpt. Die Temperaturkonstanz lag bei $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$.

Die Apparatur bietet den Vorteil, daß durch den seitlichen Ansatz vorgewärmtes Xylol nach beendeter Kristallisation eingetropft werden kann. Dadurch kann bei der Kristallisationstemperatur (T_K) noch nicht kristallisiertes PE direkt ausgespült werden, ohne den Rotor aus dem Kristallisationsgefäß entfernen zu müssen.

Da die mit dieser Apparatur erzielte Ausbeute an kristallisiertem Material für kalorimetrische und thermomechanische Messungen nicht ausreichte, wurden größere Fasermengen mit einer Apparatur von 5 mm Ringspalt hergestellt.

Kristallisiert wurde isotherm bei 90, 95, 100 und 105°C. Hostalen GUR wurde in destilliertem, trockenem Xylol zu einer 0.1 Gew.-%igen Lösung unter Rückfluß gelöst. Für den Auflösungsvorgang des PE-Pulvers sind etwa 2 Stunden erforderlich. Homogene Lösungen erhält man nur, wenn das PE-Pulver gemeinsam mit dem Xylol aufgeheizt wird. Aufgrund des hohen Molekulargewichts liegen bei dieser Konzentration keine isolierten Knäuel mehr vor, sondern ein viskoelastisches Netzwerk. Das zeigt sich auch deutlich an der Tendenz der Lösung zum Fädenziehen beim Gießen und am Auftreten des WEISSENBERG-Effektes [69] zu Beginn der Kristallisation. Nach Beendigung des Auflösevorgangs wurde die heiße Lösung in die auf 130°C temperierte Kristallisationsapparatur überführt, die Temperatur auf die gewünschte Kristallisationstemperatur erniedrigt und mit dem Rühren begonnen. Die Rotordrehzahl wurde konstant gehalten und betrug 1000 U/min.

Die Kristallisationsdauer richtete sich nach der Kristallisationstemperatur und variierte zwischen 5 min und 12 h. Nach Beendigung der Kristallisation wurde der erhaltene Polymerfilm zur Vermeidung eines Schrumpfes auf dem Rotor erkalten und trocknen lassen. Restliche Spuren von Xylol wurden bei dickeren Filmen durch Trocknen im Vakuum entfernt.

4.3. Elektronenmikroskopie

Mit Hilfe der Durchstrahlungselektronenmikroskopie ist es möglich, die Morphologie von Polymeren direkt sichtbar zu machen. Voraussetzung dabei ist, daß man genügend dünne Präparate ($\approx 0.1 \mu$) hat. Andernfalls muß man eine Zerkleinerung des Materials vornehmen oder Abdrucke untersuchen. Da die faserigen PE-Kristalle ein zähes, zusammenhängendes Gewebe bilden, führten Zerkleinerungsverfahren nach der Abstripp-Technik oder durch Ultraschallbehandlung in Xylol nicht zu der gewünschten Probendicke. Zudem kann durch diese Verfahren mechanische Deformation und somit Artefakt-Bildung auftreten.

Hinreichend dünne Filme konnten nur direkt durch die Kristallisation erhalten werden. Dazu waren geeignete Kristallisationszeiten, Polymerkonzentrationen ($< 0.02 \%$) und ein hinreichend enger Spalt (0.5 mm) zwischen Rotor und Gefäßwand notwendig. Der auf dem Rotor haftende PE-Film wurde mit Biondenfolie abgelöst, die Folie in Aceton gelöst und der Film anschließend auf Wasser gespreitet. Durch Flotationstechnik wurde der Film auf sehr engmaschige Netzchen gebracht und bei 100 KV mit

dem Elektronenmikroskop (Typ Hitachi HU-12) durchstrahlt. Auf eine zusätzliche Bedampfung mit Kohlenstoff oder Metallen wurde verzichtet, um nicht Einzelheiten im Präparat durch dünne Bedampfungsschichten zu verdecken.

Durch c. Salpetersäure oxidierte makroskopische PE-Proben mußten für die elektronenmikroskopische Betrachtung zerkleinert werden. Hier zeigte sich, daß durch Oxidationszeiten von nur 5 h das Material so brüchig wurde, daß kurze Behandlung mit Ultraschall in Methanol schon die gewünschte Zerkleinerung lieferte.

Von Hostalen GUR-Pulver wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen gemacht, da die Einzelkörner zu dick für die Durchstrahlungselektronenmikroskopie waren und Abdrucke wegen der zerklüfteten Struktur nicht artefaktfrei zu erhalten waren. Die Proben wurden entweder wie üblich zuvor mit Kohlenstoff und Gold bedampft oder nur mit Gold besputtert.

4.4. Kalorimetrie

Das Schmelz- und Temperverhalten der Fasern wurde mit einem Differentialkalorimeter (Modell Perkin-Elmer, DSC-1B) untersucht. Während der Messungen wurde ein konstanter N_2 -Gasstrom von ca. 30 ml/min durch den Probenhalter geleitet. Die Bestimmung des Schmelzmaximums erfolgte an etwa 1 - 2 mg Probenmasse bei einer Aufheizgeschwindigkeit von $8^{\circ}C/min$. Zur Temperatureichung wurde Phenacetin und Indium verwendet.

Die Schmelzwärmen wurden an Probenmassen von 7 - 8 mg bei einer Aufheizgeschwindigkeit von $8^{\circ}C/min$ und einer Kalorimeterempfindlichkeit von 8 oder 16 mcal/sec durch Ausplanimetrieren der registrierten endothermen Schmelzmaxima unter Berücksichtigung einer eventuellen Krümmung der Basislinie (aus apparativen Gründen) bestimmt. Zur Eichung der Enthalpiewerte wurde Indium verwendet. Die Angabe der Schmelzpunkte ist besser als $\pm 1^{\circ}C$, die der Enthalpie ± 2 cal/g.

4.5. Salpetersäure-Oxidation

Der Salpetersäure-Abbau wurde an ungefähr 0.1 mm dicken Shish-kebab-Fasern und an Hostalen GUR-Pulver durchgeführt. Die Proben wurden bis zu 100 h bei $60^{\circ}C$ in einem Wasserthermostaten mit einem Überschuß (1 g PE auf 50 cm^3 HNO_3) an 100 %-iger rauchender Salpetersäure (Dichte 1.52) behandelt. Als

Reaktionsgefäße dienten festverschließbare Schliffreagenzgläser oder 100 ml - Rundkolben. Da das PE aufgrund seiner geringeren Dichte auf der Salpetersäure schwimmt, wurden die Proben entweder mit Glasringen beschwert oder im Falle des Pulvers mit Hilfe eines Magnetrührers während der Oxidationszeit gerührt. Da die nitrosen Gase das Schliffett angreifen und zum Festbacken des Schliffes führen, empfiehlt sich die Verwendung von c. Phosphor- oder Schwefelsäure als Ersatz für Silikonfett.

Nach Beendigung der HNO_3 -Behandlung wurde der Kolbeninhalt vorsichtig auf Eiswasser geschüttet und die Rückstände über einer Glasfritte abgesaugt. Dann wurden die Proben 24 h mit destilliertem Wasser und anschließend 8 h mit Aceton extrahiert. Vor der Bestimmung des Gewichtsverlustes wurde 48 h im Vakuum getrocknet.

Die abgebauten Proben sind sehr brüchig und lassen sich leicht zu einem feinen Pulver zerreiben. Bei Oxidationszeiten von mehr als 25 h beobachtet man beim Hostalen GUR - Pulver, daß das Filtrat nach Isolierung des Rückstandes auch bei Verwendung von feinporigen Fritten stets schwach getrübt ist. Die Ursache liegt darin, daß durch längere Oxidation zum Teil schon kurzketlige, teilweise wasserlösliche Dicarbonsäurengelbildet werden, wodurch ein zu hoher Gewichtsverlust vorgetäuscht wird.

4.6. Schrumpfmessungen

Die Kontraktion der faserigen Kristalle beim Aufschmelzen wurde mit dem TMA-Zusatz (Thermo Mechanical Analyzer) zum DU PONT-Kalorimeter (Typ 990) gemessen. Das Gerät bietet den Vorteil der Übernahme des Temperaturprogramms vom Kalorimeter und der automatischen Registrierung der Längenänderung der Probe während des Schrumpfprozesses. Es ist sowohl die Messung des "freien" Schrumpfes als auch des Schrumpfes unter äußerer Probenbelastung möglich. Als Aufheizgeschwindigkeiten wurden $10^{\circ} \text{C} / \text{min}$ gewählt. Kleinere Aufheizgeschwindigkeiten hatten keinen Einfluß auf das Schrumpfverhalten. Die Proben hatten Abmessungen von 10 mm Länge, 0.1 mm Dicke und 2 mm Breite. Da der Schrumpf bei Shish-kebab-Fasern stark von der Probendicke [38] abhängt, wurde bei der Präparation auf gleiche Probendicke größter Wert gelegt. Die wahre Probenlänge (l_0) der gestreckten Faser wurde zwischen den Einklemmbacken in den Aluminiumkugeln mit Hilfe einer Schieblehre ausgemessen und betrug etwa 8 mm. Die Längenänderung ($l_0 - l$) während des Schrumpfprozesses ist proportional zum Zeigerausschlag und kann unter Berücksichtigung von

Verstärkungsfaktoren direkt abgelesen werden. Die Angabe des Schrumpfes ($\frac{l_0 - l}{l_0}$) erfolgt in Prozent.

4.7. Zugversuche

Die Kraft-Dehnungsdiagramme der Shish-kebab-Fasern wurden bei Zimmertemperatur an einem Gerät der Fa. Roell + Korthaus KG. aufgenommen. Verwendet wurden Proben von ca. 60 mm Länge, 2 mm Breite und 0.15 mm Dicke. Die Proben wurden parallel zur Hauptorientierungsrichtung der Fasern eingespannt. Um ein Herausgleiten der Fasern aus den Einklemmbacken zu vermeiden, wurden die Faserenden zwischen zwei Gummiplatten gelegt. Die Dehngeschwindigkeit für die meisten Experimente betrug 20 mm/min und der Einfluß der Dehngeschwindigkeit auf das Zug-Dehnungsverhalten wurde im Bereich von 20 - 2 mm/min untersucht. Der Probenquerschnitt wurde aus der Probenmasse und den geometrischen Abmessungen der Probe bestimmt. Da das faserige Material gegenüber kompaktem PE nur eine Dichte von 0.2 - 0.4 g/cm³ hat, wurde die Querschnittsfläche unter Annahme einer kristallinen Dichte von 1 g/cm³ korrigiert. Die Werte für die Kraft und den E-Modul sind also auf einen effektiven Querschnitt bezogen, der vorliegen würde, wenn die Kettenbündel in der Faser dicht gepackt wären.

4.8. Kernresonanz- und Röntgenkleinwinkelmessungen

Die kernmagnetischen Messungen wurden an oxidiertem und nicht oxidiertem Hostalen GUR-Pulver bei Raumtemperatur mit einem Impulsspektrometer (Modell SXP 4-100) der Fa. Bruker bei einer Frequenz von 90 MHz durchgeführt.

Die Impulsantworten wurden über die Fourier-Transformation in die Resonanzkurven umgerechnet.

Röntgenkleinwinkelmessungen wurden bei Raumtemperatur an Shish-kebab-Fasern, Hostalen GUR-Pulver und verpresstem und getempertem Hostalen GUR mit einer Kiessig- und einer Kratky-Kamera aufgenommen, wobei letztere eine Grenzauflösung von 1050 Å hat.

4.9. Viskositätsmessungen

Die Viskositäten von abgebautem Hostalen GUR wurden in einem Ubbelohde-Kapillarviskosimeter bei 135°C in Dekahydronaphthalin, oxidationsstabilisiert mit 0.1 % Phenyl-β-naphthylamin, gemessen. Die $[\eta]$ -Werte wurden aus einer Verdünnungsreihe, ausgehend von einer 0.03 Gew.-% igen Lösung durch graphische Extrapolation der η spez/c -Werte zur Konzentration Null ermittelt. Zur Berechnung des viskosimetrischen Molekulargewichts $\overline{M}_\eta$ wurde die Viskositäts-Molekulargewichtsbeziehung von CHIANG [70] angewendet:

$$[\eta] = 6.2 \cdot 10^{-4} \cdot \overline{M}_w^{0.7}$$

5. Meßergebnisse und Diskussion zu Morphologie und Eigenschaften von Shish-kebabs

5.1. Fraktionierung während der Kristallisation

Wie sich in den Kristallisationsexperimenten zeigte, hatten Kristallisationstemperatur und Kristallisationszeit den wesentlichen Einfluß auf Morphologie und Eigenschaften der faserigen Kristalle. Andere Parameter, wie Molekulargewicht, Konzentration der Lösung, Rührgeschwindigkeit, Rührertyp oder Geometrie der Kristallisationsapparatur waren von vernachlässigbarem Einfluß.

Charakteristisch für Lösungen aus hochmolekularem PE ist das Auftreten des WEISSENBERG-Effekts [69] zu Beginn der Kristallisation. Dieser zeigt sich darin, daß beim Einschalten des Rührers die Polymerlösung wenige Sekunden später langsam an der Rührerwelle einige Zentimeter emporsteigt und die übrige Lösung gelartig erstarrt. Bei weiterem Rühren fließt die Lösung wieder an der Rührwelle hinunter und erste Fasern sind in der Lösung zu erkennen. Bei hohen Kristallisationstemperaturen und sehr niedrigen Polymerkonzentrationen tritt der WEISSENBERG-Effekt nicht mehr stark in Erscheinung.

Die Fasern rotieren bei Anwendung eines Zylinderrührers zunächst in dem Ringspalt zwischen Rührer und Gefäßwand und schlagen sich dann an bevorzugten Stellen auf dem Rührer nieder, die durch die Taylor-Wirbel verursacht sind und von der Geometrie der Apparatur abhängen.

Bei Kristallisationstemperaturen unterhalb 97°C setzt bei 0.1 %-igen Lösungen die Kristallisation praktisch sofort ein. Bei Verwendung eines Propellerrührers werden zunächst die Flügel von einem dichten Netzwerk umspinnen, wodurch der Propellerrührer eine zylindrische Form annimmt. Das Netzwerk enthält bis zu 60 % der eingesetzten Xylolmenge und ist infolgedessen stark aufgequollen. Nach Verdunstung des Lösungsmittels schrumpft das Netzwerk zu einem porösen, papierähnlichen Film mit einer Dichte von ungefähr 0.3 g/cm^3 .

Wie zu erwarten ist, findet während der Kristallisation Fraktionierung statt. Aus einer breiten Molekulargewichtsverteilung werden bei hohen Temperaturen bevorzugt die langen Ketten kristallisieren.

In Abbildung 7 ist der Anteil an kristallisierbarer Menge in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur für den Metallzylinder bei 5 mm Ringspalt und den achtblättrigen Propellerrührer dargestellt. Mit steigender Kristallisationstemperatur sinkt die Faserausbeute deutlich und unterscheidet sich nur bei Kristallisationstemperaturen unterhalb 105°C für die beiden Rührertypen.

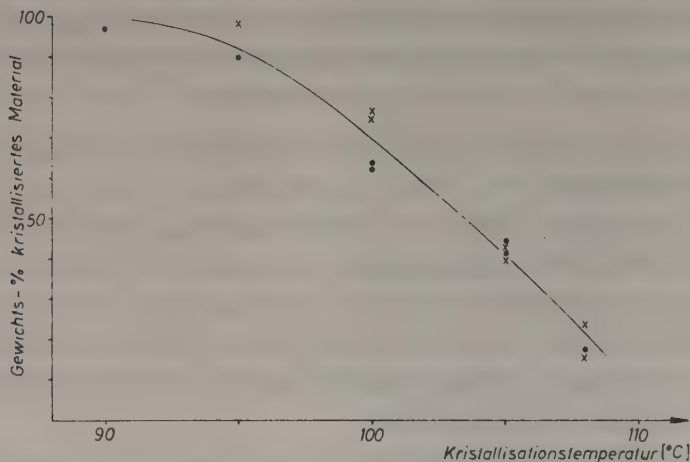


Abb. 7: Anteil an kristallisierbarem Material als Funktion der Kristallisationstemperatur; 0.1 %-ige Lösung von Hostalen GUR in Xylol, Kristallisationsdauer 6 ± 1 h.

x = achtblättriger Propellerrührer, Drehzahl 650 U/min

• = Metallzylinder, Drehzahl 1000 U/min

Daß bei hohen Kristallisationstemperaturen bevorzugt die Ketten mit hohen Molekulargewichten kristallisieren, konnte durch Messung der spezifischen Viskosität der Fasern in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur [38] gezeigt werden. Als maximale Kristallisationstemperatur gibt PENNING [2] für eine 5 %-ige Lösung von Marlex in Xylol bei Kristallisation mit Hilfe eines Propellerrührers 112°C an, eine Temperatur, die 16°C über der maximalen Kristallisationstemperatur bei Kristallisation aus unbewegter Lösung nach der "self-seeding"-Technik [30] liegt.

5.2. Elektronenmikroskopie

Die für die Beschreibung der Shish-kebab-Struktur notwendigen Begriffe sind in der Abbildung 8 zusammengefaßt. Es sei noch einmal erwähnt, daß Artefakte durch Präparation auszuschließen sind, da alle Aufnahmen von Proben stammen, die von ihrer Dicke her direkt durchstrahlbar waren.

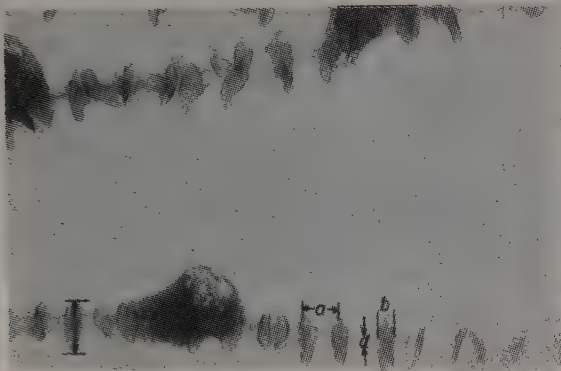


Abb. 8: Geometrische Größen an Shish-kebabs;
l = Lamellenlänge, a = Lamellenabstand, b = Lamellenbreite,
d = Rückgratdicke.

5.2.1. Ungewaschene Proben

Das elektronenmikroskopische Aussehen der Fasern in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur zeigen die Abbildungen 9a-e. Die Proben wurden direkt nach Beendigung der Kristallisation aus dem heißen Kristallisationsgefäß herausgenommen und an der Luft erkalten lassen.

Bei 90°C (Abb. 9a) ist die Unterkühlung so groß, daß das Material in kurzer Zeit praktisch vollständig auskristallisiert. Man erkennt deutlich einige Shish-kebab-Fasern mit kleinen Lamellen, während der überwiegende Teil aus riesigen, bis zu $0.8\text{ }\mu$ langen Lamellen besteht. Infolge des schnellen Wachstums sind die großen Lamellen relativ ungeordnet, wachsen jedoch bevorzugt quer zu den Shish-kebab-Fasern auf.

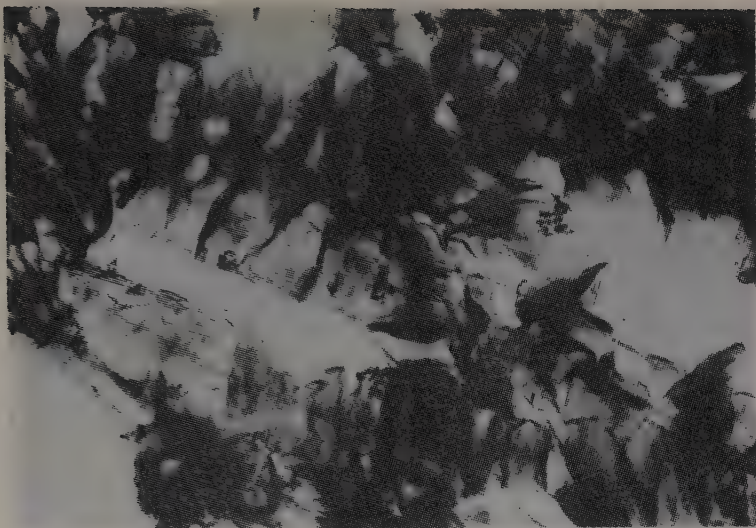
Steigt die Kristallisationstemperatur auf 95°C (Abb. 9b), so zeigt sich eine wesentlich veränderte Morphologie. Die großen Lamellen treten nicht mehr auf, es gibt nur noch eine einheitliche Lamellenform. Die Lamellenbreite liegt zwischen

200 - 500 Å, die Länge zwischen 500 und 1000 Å, und es fällt auf, daß die Rückgrate dort am dünnsten sind, wo die Lamellenabstände am größten sind. An einigen Stellen erkennt man, daß sich Rückgrate zusammenlagern und dann gemeinsam von Lamellen überwachsen werden. Von großer Bedeutung für die später zu besprechenden thermischen und mechanischen Eigenschaften ist die Beobachtung, daß die Rückgrate häufig in einem Schleier aus nicht so kontrastreichem Material eingebettet sind (Pfeil) und dadurch selbst teilweise verdeckt werden oder als zu dick erscheinen. Die Entstehung dieses dünnen Schleiers aus Mikrofibrillen erklärt PENNING [14] durch Kristallisation von Molekülen, die zwei benachbarten Lamellen gleichzeitig angehören. Die Moleküle werden während der Kristallisation teilweise oder gänzlich gedehnt und sind als "tie-molecules" [3] anzusehen. Diese durch die Kristallisation verursachte Orientierung von Makromolekülen zwischen den Lamellen wurde zuerst von KEITH, PADDEN und VADIMSKY [71] beschrieben.

Die bei 100°C kristallisierte Probe (Abb. 9 c) zeigt eine ähnliche Struktur mit allerdings kleineren und in ihren Abmessungen einheitlicheren Lamellen als die 95°C - Probe. Das Verhältnis von Lamellenlänge zu Abstand liegt bei etwa 1 : 1 und entspricht somit dem in der Literatur angegebenen Wert [14, 33].

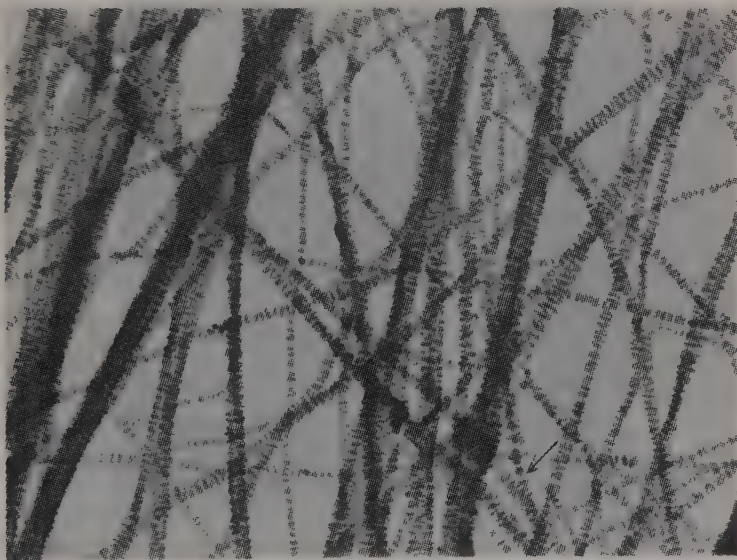
Abbildung 9 d ist eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme. Zu sehen ist die Oberfläche einer dickeren Probe, die bei 100°C kristallisiert wurde. Man erkennt deutlich den faserigen Aufbau und die bevorzugte Parallellagerung der Fasern. Die Fasern sind teilweise miteinander verdreht und liegen nicht sehr dicht gepackt, wodurch sich die geringere Dichte von nur 0.3 g/cm³ ergibt. Die eigentliche Shish-kebab-Struktur ist praktisch nicht zu erkennen.

Erhöht man die Kristallisationstemperatur bis auf 105°C (Abb. 9 e), so fällt auf, daß einzelne Lamellen weniger deutlich zu erkennen sind. Der Raum zwischen den Lamellen ist durch Mikrofibrillen ausgefüllt, die die Rückgrate gänzlich verdecken. Da bei 105°C noch viel nichtkristallisiertes PE in Lösung vorliegt, kristallisiert dieses beim Abkühlen als dünner Film zwischen den Fasern.



1 μ

Abb. 9a: Shish-kebabs, T_K 90°C.



1 μ

Abb. 9b: Shish-kebabs, T_K 95°C.

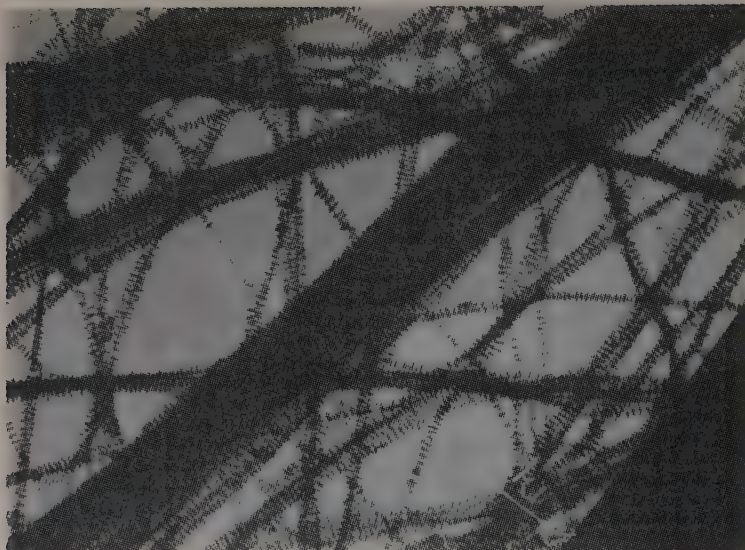


Abb.9c: Shish-kebabs, T_K 100°C.



Abb.9d: Oberflächenstruktur eines Shish-kebab-Films, T_K 100°C
(rasterelektronenmikroskopische Aufnahme).



Abb.9e: Shish-kebabs, T_K 105°C.

In der Hoffnung, in den makroskopischen Proben eine Langperiode messen zu können, wurden Röntgenkleinwinkelaufnahmen mit einer Kiessig-Kamera an 3 mm dicken, verpreßten Filmen gemacht. Anhaltspunkte für diskrete Kleinwinkelmaxima findet man bei keiner Probe. Die Aufnahmen zeigen lediglich eine kontinuierliche Kleinwinkelstreuung, die von einer Äquatorstreuung überlagert wird. Letztere ist ein Hinweis darauf, daß in den Fasern Mikroporen vorhanden sind. KELLER [82] berichtet, daß er an Shish-kebabs nur dann Langperioden messen kann, wenn die Kristallisationstemperatur unterhalb 96°C liegt und die Mikroporen durch eine Flüssigkeit vor der Messung ausgefüllt werden. Die Werte für die Langperiode liegen um 190 Å und werden den großen Lamellen, die in den elektronenmikroskopischen Aufnahmen sichtbar sind, zugeordnet.

Die fehlende Langperiode in den Proben mit hoher Kristallisationstemperatur ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die zwar im Elektronenmikroskop erkennbare Lamellenperiodizität innerhalb einer Faser vorliegt, in einer makroskopischen Probe jedoch zu große Abweichungen auftreten, was zu einer Verschmierung der Kleinwinkelmaxima führt.

5.2.2. Gewaschene Proben

Nach dem von PENNINGS vorgeschlagenen Wachstumsmodell für Shish-kebabs [14] kristallisieren die Lamellen beim Abkühlen epitaxial auf den Rückgraten auf. Da die Ketten in den Lamellen in diesem Fall mit dem Rückgrat nicht molekular verbunden sind, sollten sie bei der Kristallisationstemperatur oder leicht erhöhten Temperaturen durch Lösungsmittel wieder aufzulösen sein. Alle Versuche, auf diesem Wege lamellenfreie extended-chain-Rückgrate zu erhalten, blieben erfolglos und die in der Literatur veröffentlichten Aufnahmen [3, 7] scheinen daher fragwürdig.

Um die Literaturergebnisse besser beurteilen zu können, sind die Waschexperimente wiederholt worden. Dabei zeigte sich der große Vorteil unserer Kristallisationsapparatur darin, daß noch nicht kristallisiertes PE durch Zugabe von vorgewärmtem Xylol kontinuierlich ausgeschleust werden konnte. Der PE-Film auf dem Rührer blieb also ständig von Lösungsmittel bedeckt und konnte bei beliebiger Temperatur gewaschen werden. Während des Waschprozesses wurde gerührt und die durchgeschleuste Xylolmenge betrug ca. 500 ml.

In der Abbildung 10 sind die Ergebnisse nach 2 Tagen Waschkdauer zu sehen. Es gelingt nicht, durch Waschen mit Xylol die Lamellen zu entfernen. Waschen bei höheren Temperaturen ($108-110^{\circ}\text{C}$) bewirkt bei der 100°C kristallisierten Probe (Abb. 10a) eine Verringerung des Lamellenabstandes von ca. $500 \text{ \AA}$ auf $300 \text{ \AA}$. Bei den 90° und 95°C -Proben beobachtet man keinen Einfluß. Bei der 105°C -Probe (Abb. 10b) wird durch Waschen der dünne Film zwischen den Fasern weggelöst.

Da Lamellen mit einer Dicke von ca. $200 \text{ \AA}$ bei Temperaturen von $>96^{\circ}\text{C}$ in Xylol thermodynamisch instabil sind [72], sollten sie sich also bei den Waschktemperaturen auflösen können. Da das aber - wie man in den Aufnahmen sieht - nicht der Fall ist, muß man folgern, daß die Lamellen mit den Rückgraten molekular verbunden sind.

Aufgrund der geringen Veränderungen durch diese Waschprozesse wurden alle folgenden Untersuchungen an ungewaschenem Material durchgeführt.

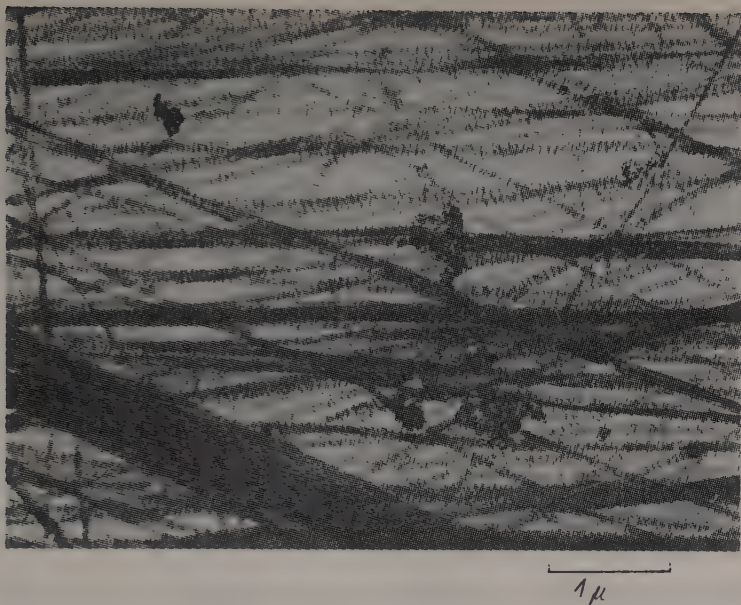


Abb.10a: Shish-kebabs, T_K 100°C , anschließend 48 h mit Xylol bei $\approx 110^{\circ}\text{C}$ gewaschen.

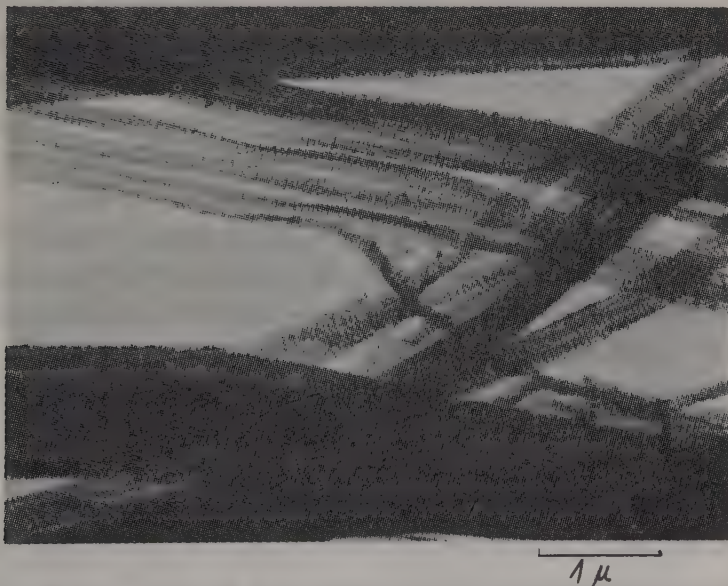


Abb.10b: Shish-kebabs, T_K 105°C , anschließend 48 h mit Xylol bei 105°C gewaschen.

5.3. Schmelz- und Temperverhalten

Die Differentialkalorimetrie ist eine geeignete Methode, um das Schmelzverhalten von Polymerkristallen unterschiedlicher Morphologie zu untersuchen. Zur genauen Deutung der Schmelzdiagramme sind aber oft zusätzliche Informationen aus anderen Meßmethoden erwünscht, da Phänomene wie Rekristallisation, Überhitzung oder Schrumpf die Zuordnung zu speziellen Strukturen erschweren. Die Ergebnisse der Untersuchungen verschiedener Autoren zum Schmelzverhalten von Shish-kebabs teilen sich auf in eine Gruppe [6, 31, 39, 73], die das Schmelzen wie das von normalem unter Kettenfaltung kristallisiertem Material beschreibt, und eine andere Gruppe [7, 38, 74, 75], die neuartiges Verhalten mit bisher unbekannter thermischer Stabilität findet.

5.3.1. Einfluß der Kristallisationstemperatur

In der Abbildung 11 sind die DSC-Kurven dargestellt, die aus 0.1 %-iger Lösung mit einem Zylinderrührer kristallisiert wurden. Die Kurven sind bezüglich Probenmasse nicht normiert. Es fällt auf, daß das Schmelzmaximum sich um 6°C zu höheren Temperaturen verschiebt, wenn die Kristallisationstemperatur von 90°C auf 105°C ansteigt. Allen Schmelzkurven gemeinsam ist die Ausbildung einer Schulter am Schmelzende. Der Anteil der schraffierten Fläche an der Gesamtfläche steigt mit der Kristallisationstemperatur an (Tab. 1) und wurde von PENNINGS [38] als grobes Maß für den Anteil an extended-chain-Kristallen vorgeschlagen.

Das Schmelzende reicht bis 153°C , einer Temperatur, die erheblich über der Gleichgewichtsschmelztemperatur von PE [27, 76] liegt und stark auf eine Überhitzung der Proben hindeutet. Werden die Proben mit $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ weiter über den Schmelzbereich bis auf 160°C erhitzt und sofort mit derselben Geschwindigkeit bis auf ca. 50°C abgekühlt, so ergibt sich für alle Proben jetzt nach der Rekristallisation beim zweiten Aufschmelzen der gestrichelte Kurvenverlauf. Aus dem Kurvenprofil wird deutlich, daß es sich jetzt um das Aufschmelzen von im wesentlichen sphärolithischem Material handelt.

Ein Zusammenhang zwischen der im Elektronenmikroskop erkennbaren Morphologie und dem Schmelzverhalten makroskopischer Proben ist bei Shish-kebabs nicht gegeben. Sowohl Morphologie als auch Lamellendicke sind - abgesehen von der 90°C -Probe - in den Abbildungen 9b, c+e nahezu unverändert. Trotzdem beobachtet man

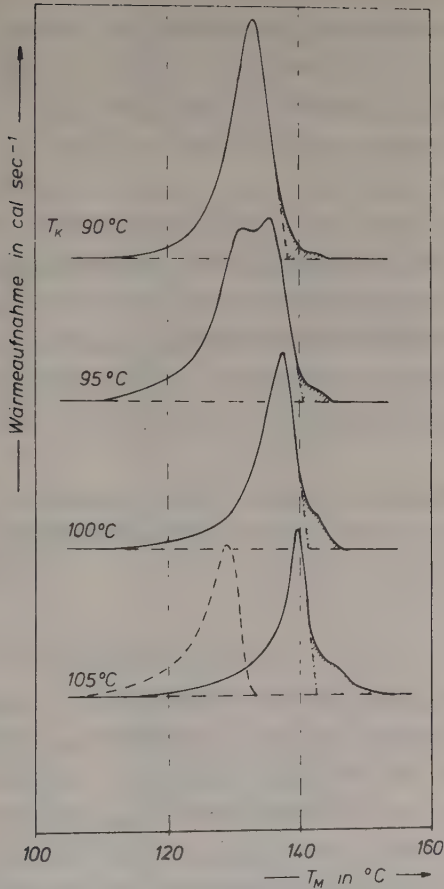


Abb.11: DSC-Schmelzkurven von Shish-kebabs;
Kristallisationstemperatur (T_K) von 90 - 105 °C, Aufheizgeschwindigkeit 8 °C/min.

aber ein Ansteigen der Schmelztemperatur und das Anwachsen der Schulter am Schmelzende. Eine vernünftige Erklärung für dieses Verhalten liegt in einer Zunahme der Kettenorientierung und Perfektion der Kristalle sowohl in den Rückgraten als auch in den Lamellen und in der Zunahme der tie-molecules zwischen den Lamellen mit wachsender Kristallisationstemperatur. Beide Effekte führen dazu, daß

Tabelle 1

T_K [°C]	Schmelz- anfang [°C]	Schmelz- maximum [°C]	Schmelz- ende [°C]	Schmelz- bereich [°C]	Kristall- anteil [%]	$\frac{\text{schraffierte Fläche}}{\text{Gesamtfläche}}$ [%]
90	110	133	145	35	71	7
95	110	132 / 135.5	146	36	74	4
100	112	137.5	147.5	35.5	74	10.5
105	116	139	153	37	79	24.5
Schmelzen nach Rekristallisation:						
		129			48	

beim Aufschmelzen eine orientierte Schmelze mit geringerer Schmelzentropie vorliegt, wodurch - konstante Schmelzenthalpie vorausgesetzt - die Schmelztemperatur nach der Beziehung $T_M = \frac{\Delta H}{\Delta S}$ ansteigen muß.

Hinweise über den Orientierungszustand der Schmelze erhielt PENNINGS [38] durch Messung des IR-Dichroismus und anhaltende Doppelbrechung bis zu Temperaturen von 200°C.

Die Umwandlung der orientierten Schmelze in den Knäuelzustand ist ein temperaturabhängiger Relaxationsvorgang, der mit Energieabgabe verbunden ist und durch das hohe Molekulargewicht der Fasern zusätzlich behindert ist.

Auffallend ist das Auftreten eines Schmelzpeaks bei 132°C in der 95°C -Probe, dessen Ursache noch nicht geklärt ist. Der Doppelpeak ist reproduzierbar und nicht auf Probeninhomogenitäten [14] oder schlechten Wärmekontakt im Kalorimeter zurückzuführen.

Die kalorimetrisch bestimmte Kristallinität der Proben (Tab.1) liegt in der gleichen Größenordnung wie für PE-Einkristalle und zeigt eine leichte Zunahme mit der Kristallisationstemperatur.

5.3.2. Einfluß der Aufheizgeschwindigkeit

Aus der Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Aufheizgeschwindigkeit lassen sich in erster Näherung Angaben über die Art des vorliegenden Kristalltyps bei PE machen [3]. Der Schmelzpunkt (T_M) steigt mit zunehmender Aufheizgeschwindigkeit umso stärker an, je größer die kristallisierte Kettenlänge ist. Dieser Effekt wird von WUNDERLICH [24] als Überhitzung gedeutet und ist darauf zurückzuführen, daß der Schmelzprozeß bei gestreckt-kettig kristallisierten Molekülen von den Kettenenden her zur Mitte des Kristalls fortschreitet. Dieser Prozeß ist bei Experimenten mit konstanter Aufheizgeschwindigkeit oft langsamer als die Leitung der Schmelzwärme in das Kristallinnere. Die Folge ist, daß das Innere des Kristalls über den Gleichgewichtsschmelzpunkt erhitzt werden kann und - mit Ausnahme von isothermen Experimenten - zu hohe Schmelzpunkte und zu breite Schmelzbereiche gefunden werden.

Kleine und imperfekte Kristalle vergrößern sich beim langsamen Erwärmen. Dadurch wird T_M zu höheren Temperaturen verschoben. Um T_M der ursprünglich vorhandenen Kristalle zu messen, muß mit hohen Aufheizgeschwindigkeiten gearbeitet werden.

Dazu sind kleine Probenmengen (≈ 1 mg) erforderlich. Infolge der thermischen Trägheit der Kalorimetermeßzelle wird jedoch T_M um ΔT zu höherer Temperatur verfälscht. Ein Anstieg in T_M kann also sowohl apparativ als auch strukturebedingt sein und muß bei der Unterscheidung zwischen Überhitzungs- und Tempereffekten durch Variation der Aufheizgeschwindigkeit mit berücksichtigt werden.

Aus der Theorie des Wärmeflußkalorimeters [25] ergibt sich, daß der Fehler ΔT proportional der Quadratwurzel aus Aufheizgeschwindigkeit, Schmelzwärme und Probenmasse ist. Dieses Quadratwurzelgesetz konnte durch Messungen an drei scharf schmelzenden niedermolekularen Substanzen quantitativ an dem zur Verfügung stehenden Kalorimeter bestätigt werden (Abb.12). Die Probeneinwaage bei diesen Messungen lag bei 1 mg und ΔT ergibt sich als Differenz zwischen DSC-Peak und der Temperatur am Schmelzanfang.

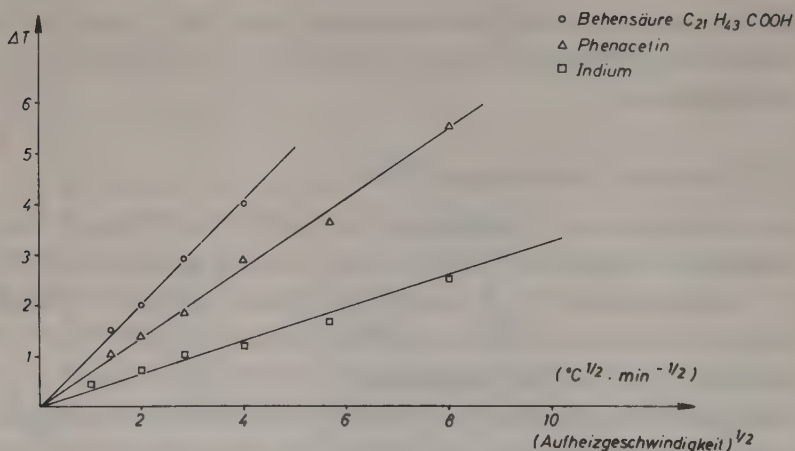


Abb.12: Zusammenhang zwischen ΔT und der Quadratwurzel der Aufheizgeschwindigkeit bei reinen niedermolekularen Stoffen.

ΔT = Temperaturdifferenz zwischen DSC-Peak und Temperatur am Schmelzanfang.

ILLERS [25] konnte an getempertem Niederdruck-PE zeigen, daß auch bei Polymeren der lineare Zusammenhang zwischen der Quadratwurzel aus der Aufheizgeschwindigkeit und der Schmelzpeaktemperatur besteht. Durch Extrapolation auf die Heizrate Null erhält er so den wahren Schmelzpunkt der ursprünglichen Kristalle.

Wir haben dieses Meßverfahren auch auf Shish-kebabs angewendet. Der Einfluß der Aufheizgeschwindigkeit ist bei diesen faserigen Kristallen von Interesse, um eventuell unterscheiden zu können, ob gestrecktkeftig kristallisierte Ketten in den Rückgraten vorliegen und in welchem Maße Tempereffekte auftreten.

Um die Meßergebnisse für Shish-kebabs besser beurteilen zu können, ist eine unter gleichen Meßbedingungen aufgenommene Kurve für PE-Einkristalle (kristallisiert aus 0.01 %-iger Lösung von Marlex 6015 in Xylol bei 84°C) mit eingezeichnet in die Abbildung 13.

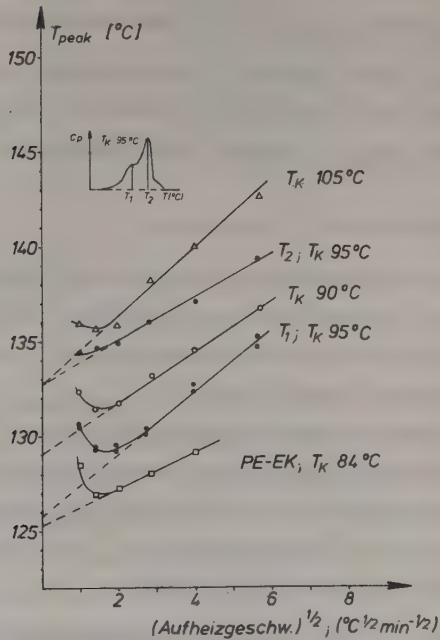


Abb.13: Abhängigkeit der Temperatur des Schmelzpeaks von der Quadratwurzel der Aufheizgeschwindigkeit für Shish-kebabs, kristallisiert bei 90, 95 und 105°C , sowie PE-Einkristallen. Probeneinwaage ca. 1 mg .

Der geforderte lineare Zusammenhang zwischen Schmelzpeak und der Quadratwurzel aus der Aufheizgeschwindigkeit - wie er für getempertes, schmelzkristallisiertes PE gefunden wurde - ist bei allen Proben nur bei Heizraten oberhalb $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ gegeben. Aus dem steileren Anstieg der 105°C -Probe ist zu vermuten, daß dieses Material

stärker zur Überhitzung neigt. Tempereffekte bei niedrigen Heizraten beobachtet man hauptsächlich bei den Einkristallen, der 90°C -Probe und dem T_1 -Maximum bei der 95°C -Probe, dagegen fast überhaupt nicht bei der 105°C -Probe und dem T_2 -Maximum der 95°C -Probe. Das steht auch im Einklang mit den elektronenmikroskopischen Aufnahmen für die 90°C -Probe, auf der große Lamellen zu sehen sind, die sich ebenso wie die Einkristalle beim langsamen Aufschmelzen reorganisieren können.

Durch Extrapolation auf die Heizrate Null erhält man für Einkristalle eine Schmelztemperatur von 125.3°C , die mit in der Literatur [20] angegebenen Werten gut übereinstimmt und nach Gleichung (1) einer Kristallitdicke von $150 \text{ \AA}$ entspricht.

Die extrapolierten Schmelzpunkte für Shish-kebabs liegen höher. Eine Abschätzung der Kristallitdicke nach der Thomson-Gleichung ist wenig sinnvoll, da der Wert für die Oberflächenenergie von faserigen Kristallen nicht bekannt ist.

5.3.3. Temperverhalten von Shish-kebabs

Aufgrund des zusammengesetzten Aufbaus der Shish-kebabs aus einem inneren, dünnen Kern mit teilweise länger gestreckten Ketten und einer äußeren Ummantelung aus Faltenlamellen, kann man ein gegenüber schmelzkristallisiertem Material abweichendes Temperverhalten erwarten.

Die Temperversuche wurden mit Probeneinwaagen von 2 mg im Kalorimeter durchgeführt. Probenschrumpf während des Temperns wurde so weit wie möglich durch festes Anpressen des Deckels in die DSC-Töpfchen verhindert. Die Proben wurden mit $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ bis auf die Tempertemperatur (T_T) erhitzt, 5 min bei T_T gehalten und dann mit $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ bis auf 50°C abgekühlt.

In der Abbildung 14 (a + b) ist das Temperverhalten für 95°C und 105°C kristallisierte Shish-kebabs dargestellt. Die zu beobachtenden Effekte treten auch bei 90°C und 100°C kristallisierten Proben auf.

Tempern bei Temperaturen unterhalb des Schmelzmaximums bewirkt teilweises Schmelzen und eine Verschmälerung des Restpeaks. Wird im Schmelzmaximum oder darüber getempert, so wird zwar der größte Teil des Materials aufgeschmolzen, man findet aber noch einen Anteil ungeschmolzenen Materials, dessen Schmelztemperatur mit der Tempertemperatur anwächst. Die Lage des Schmelzmaximums von aufgeschmolzenem Material wird durch die Tempertemperatur kaum beeinflusst.

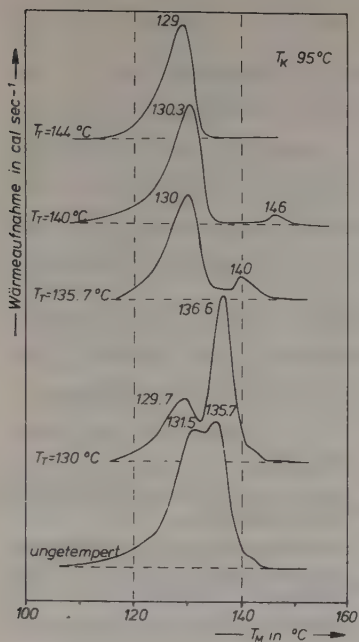


Abb. 14a:

DSC-Schmelzkurven von getemperten Shish-kebabs;
 Temperzeit: 5 min, Aufheizgeschwindigkeit: 8°C/min, Probeneinwaage: ≈ 2 mg;
 Kristallisationstemperatur: 95°C .

Erhitzt man die im Schmelzmaximum getemperte 105°C -Probe mit 8°C/min bis auf 160°C und läßt dann mit derselben Geschwindigkeit rekristallisieren (. . . . -Kurve in Abb. 14b), so erkennt man bei 135°C bereits einen Kristallisationspeak. Dieser kann dem Kristallisieren der geordneten, in der Schmelze noch nicht voll relaxierten Ketten in den Rückgraten zugeordnet werden. Man erkennt daran, daß der Schmelzprozeß von Shish-kebabs sehr langsam abläuft und die Ketten noch nicht vollständig in den statistischen Knäuelzustand überführt wurden. Erst wenn man die Kristalle etwa 10°C oberhalb des Schmelzmaximums längere Zeit erhitzt, findet man beim Rekristallisieren kein Erinnerungsvermögen mehr an die Ausgangsstruktur.

24-stündiges Tempern bei der Schmelztemperatur zeigt bei der 105°C -Probe, daß die Schmelzwärme unverändert bleibt und auch keine Zunahme in der Schmelzwärme für den bei hohen Temperaturen schmelzenden Anteil auftritt. KELLER und WILLMOUTH [40] folgern aus der geringen Tendenz der Fasern, beim Tempern

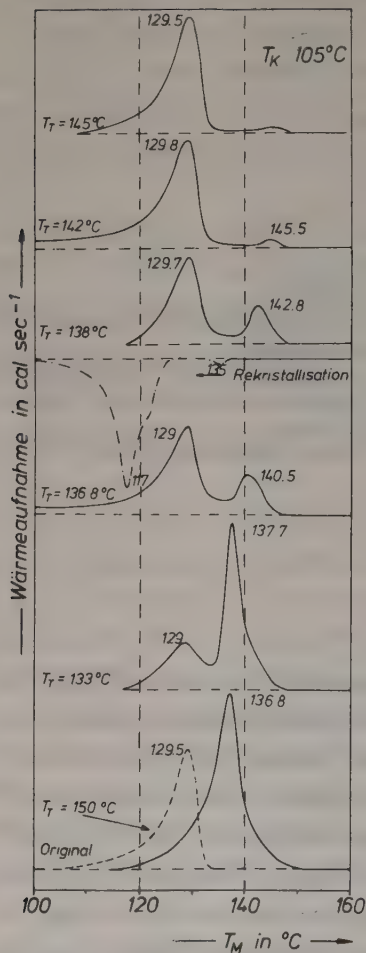


Abb. 14b:

DSC-Schmelzkurven von getemper-
ten Shish-kebabs;
Temperzeit: 5 min, Aufheizge-
schwindigkeit: 8°C/min, Proben-
einwaage: ≈ 2 mg;
Kristallisationstemperatur: 105°C.

in eine thermisch stabilere Form überzugehen, daß die kürzeren Ketten in den Faltenlamellen an jedem Ende in das Rückgrat eingeflochten sind und dadurch ein Dickenwachstum der Lamellen erheblich behindert ist.

5.3.4. Strukturänderungen beim Tempern

Über die morphologischen Veränderungen beim Tempern von Shish-kebabs gibt es erst wenig Informationen. KRUEGER und YEH [42] vergleichen die Morphologie einer bei 100°C kristallisierten Probe vor und nach 24-stündigem Tempern bei 127°C. Sie stellen fest, daß die Fasern schrumpfen, die Rückgrate verschwinden und die Dicke der Lamellen auf Kosten des interlamellaren Materials zunimmt. In ihren Abbildungen ist dieser Effekt allerdings nicht klar zu verfolgen.

Wir haben dünne, direkt durchstrahlbare Filme einer 100°C -Probe bei 130 und 140°C jeweils 15 min frei schwimmend auf einer Glycerinoberfläche oder im Kalorimeter auf einem Elektronenmikroskopienetzchen getempert. Das Ergebnis sieht man in den Abbildungen 15 a - d. Zum Vergleich ist in Abbildung 15 a die Ausgangsstruktur abgebildet, in der die Lamellendicke $\approx 200 \text{ \AA}$ und der Lamellenabstand $\approx 500 \text{ \AA}$ beträgt. Es fällt auf, daß mit steigender Tempertemperatur der Lamellendurchmesser durch seitliches Zusammenwachsen der Lamellen stark zunimmt. Gleichzeitig wird die Lamellengröße einheitlicher. In der bei 130°C getemperten Probe verringert sich der Lamellenabstand auf $\approx 350 \text{ \AA}$. Diese Abnahme kann durch Schrumpfen von gedehnten Molekülen zwischen den Lamellen verursacht werden und ist in Übereinstimmung mit [42]. Bei der Tempertemperatur von 140°C (Abb. 15 c) - also oberhalb von T_M - wächst die Lamellendicke auf $\approx 300 \text{ \AA}$ an. Die anfangs teilweise spitz auslaufenden Lamellenränder nehmen eine stumpfere Form an.

Von einem Rückgrat zwischen den Lamellen ist bei T_T größer 130°C nichts mehr zu erkennen. Eine Ausschnittvergrößerung (Abb. 15 d) zeigt, daß in den hellen Streifen zwischen den Lamellen dünne Fibrillen parallel zur Faserachse verlaufen. Die Aufnahmen von getemperten Shish-kebabs zeigen große Ähnlichkeit mit Aufnahmen von epitaktisch gewachsenen Faltenlamellen auf gestrecktkettig kristallisiertem PE [77] oder Polyäthylenoxid [78].

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen bestätigen die Beobachtungen aus den DSC-Kurven, daß beim Tempern im Schmelzmaximum und darüber orientierte Faserkerne erhalten bleiben, auf denen die aufgeschmolzenen Moleküle beim Abkühlen rekristallisieren.

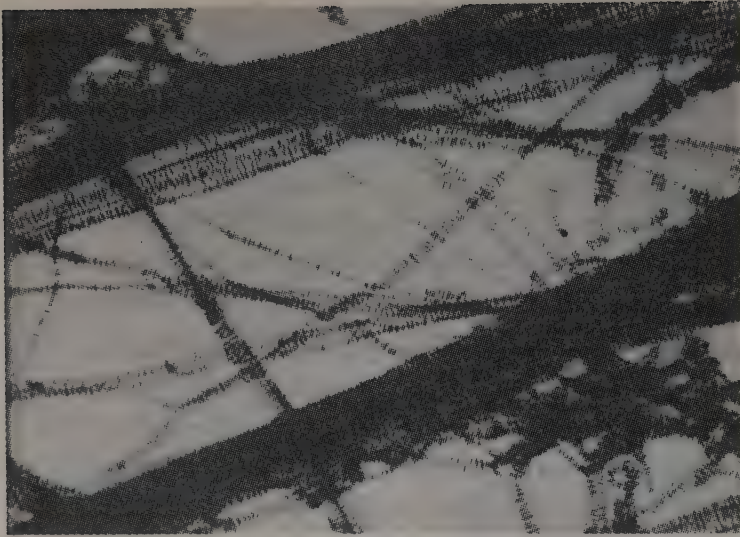


Abb.15a: Shish-kebabs, T_K 100°C .

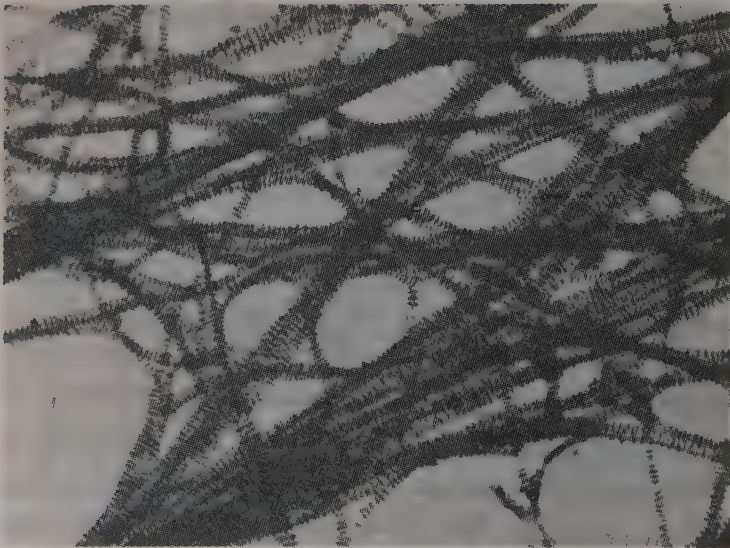


Abb.15b: Shish-kebabs, T_K 100°C , 15 min bei 130°C getempert .

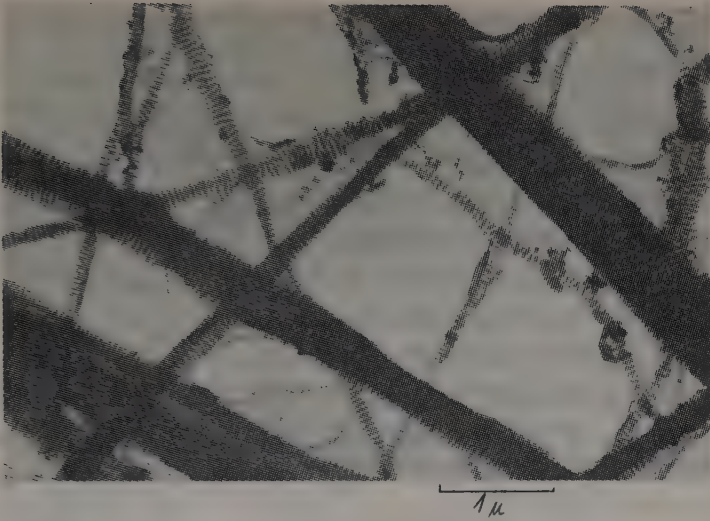


Abb. 15c: Shish-kebabs, T_K 100°C, 15 min bei 140°C getempert.

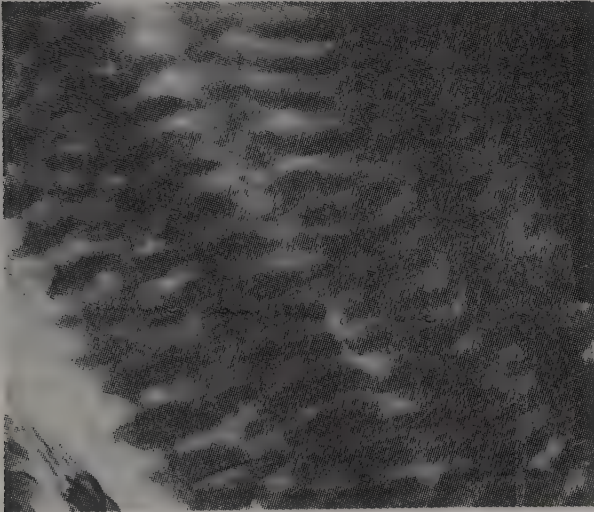


Abb. 15d: Ausschnittvergrößerung von Abb. 15c.

5.4. Einfluß der Oxidation mit Salpetersäure

Wie unter Punkt 3. bereits aufgeführt wurde, ist der selektive Abbau von PE mit rauchender Salpetersäure eine geeignete Methode, um zwischen kristallinen und amorphen Bereichen unterscheiden zu können [47]. Man stellt sich den Abbau-prozeß dabei so vor, daß bevorzugt Kettenschlaufen und "tie-molecules" angegrif-fen und abgebaut werden und erst langsam der kristalline Kern. Untermauert werden diese Vorstellungen durch die Änderung

des Gewichtsverlustes [40, 50, 79],
der Langperiode aus Röntgenkleinwinkelmessungen [50, 80],
des Kristallanteils und der Dichte [40, 48, 50, 81] und
der Molekulargewichtsverteilung [47, 79, 81]

bei fortschreitendem Abbau.

Salpetersäure-Abbau in Kombination mit Gelpermeationschromatographie (GPC) oder Kalorimetrie erlaubt Aussagen über Kristallitgrößen und Kristallitgrößenver-teilungen.

Um herauszufinden, ob die Rückgrate in den Shish-kebabs aus extended-chain-Kristallen bestehen und wie hoch deren Anteil ist, wurden auch hier Abbauversuche mit c. HNO_3 mit anschließenden GPC-Messungen durchgeführt [40, 41, 82]. Unter der Annahme, daß bevorzugt die Schlaufen in den Lamellenkristallen oxidiert werden und das Rück-grat erhalten bleibt, sollte man in den GPC-Kurven eine bimodale Verteilung für kurze Ketten in den Lamellen und langen in den Rückgraten erwarten können.

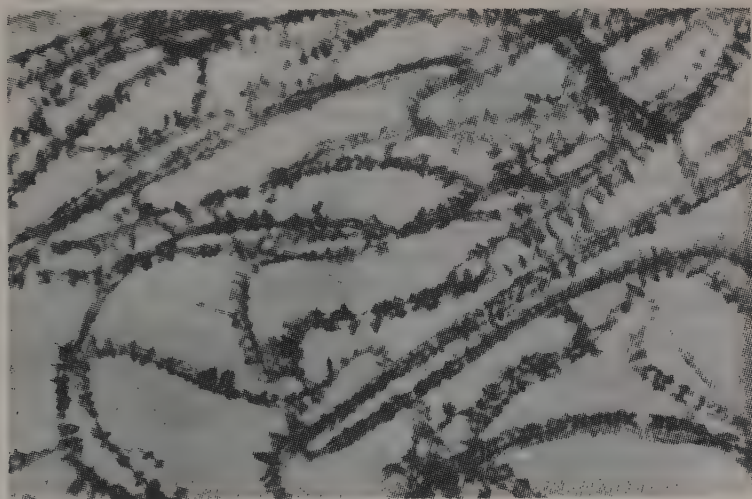
Die Ergebnisse dieser Untersuchungen lassen sich wie folgt zusammenfassen :

Mit steigender Kristallisationstemperatur verschiebt sich das GPC-Maximum zu höhe-ren Molekulargewichten, was gleichbedeutend ist mit einer größeren durchschnittlichen kristallisierten Kettenlänge.

Aus dem Fehlen einer bimodalen Verteilung und einer Peakverbreiterung kann auf eine breite Kristallitgrößenverteilung geschlossen werden. Hinweise auf ein oxidationsbe-ständiges Rückgrat liegen im flachen Auslaufen der Kurven zu hohen Molekulargewich-ten nach langen Oxidationszeiten vor.

5.4.1. Elektronenmikroskopie

Die Abbildung 16 zeigt eine bei 105°C kristallisierte Probe, die 5 h mit c.HNO₃ bei 60°C oxidiert wurde. Der wesentliche Unterschied zur nichtoxidierten Probe (Abb. 9e) liegt darin, daß die eigentliche Shish-kebab-Struktur deutlicher hervortritt, d.h. daß das Material zwischen den Lamellen entfernt wird, wodurch die Lamellen voneinander abgesetzter erscheinen. Dadurch sind einige sehr dünne Rückgrate zu erkennen. Die Lamellenabmessungen bleiben konstant und selbst nach Oxidationszeiten von 50 und mehr Stunden bleibt die Grundstruktur der Fasern unverändert. Daraus kann man schließen, daß die Lamellen durch ein sehr dünnes, oxidationsbeständiges Rückgrat zusammengehalten werden.



0.5 μ

Abb.16: Elektronenmikroskopische Aufnahme von Shish-kebabs (T_K 105°C) nach 5-stündiger Oxidation mit c.HNO₃ bei 60°C . Probenzerkleinerung erfolgte durch milde Ultraschallbehandlung in Methanol.

5.4.2. Gewichtsänderung beim Abbau

Die prozentuale Gewichtsänderung als Funktion der Abbauzeit ist für zwei Kristallisationstemperaturen (95 und 105°C) in Abbildung 17 dargestellt.

Der Kurvenverlauf ist für beide Kristallisationstemperaturen nahezu gleich und hat keine Ähnlichkeit mit dem, den man beim Abbau von PE-Einkristallen [$79, 80$] findet.

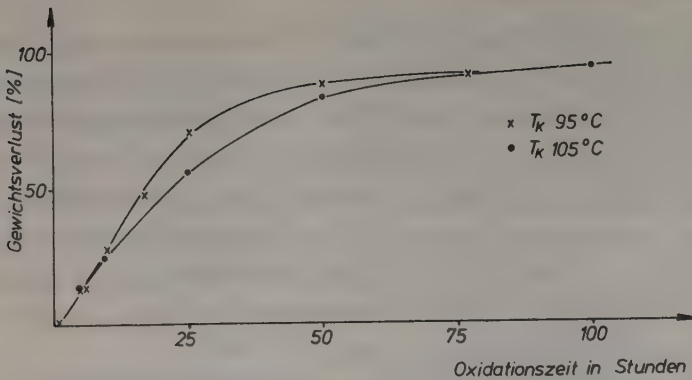


Abb.17: Prozentuale Gewichtsabnahme von Shish-kebabs ($T_K 95$ und 105°C) als Funktion der Oxidationszeit; Abbau mit c. Salpetersäure bei 60°C .

Der Gewichtsverlust beträgt nach 100 h schon 90 % und erfolgt aufgrund der leicht zugänglichen Struktur viel rascher. Abbaukurven von Shish-kebabs aus Marlex-PE [40] zeigen für 100 und 105°C Kristallisationstemperatur einen ähnlichen Kurvenverlauf und für 95°C Kristallisationstemperatur einen Verlauf wie für PE-Einkristalle, der auf das Vorhandensein von großen Lamellen - wie sie in unseren 90°C -Proben vorhanden sind - zurückgeführt wird. Schon nach kurzen Oxidationszeiten werden die faserigen Proben brüchig und lassen sich leicht zerreiben.

5.4.3. Schmelzenthalpie aus DSC-Messungen

Aus dem Kurvenverlauf für die Gewichtsabnahme erhält man zunächst keine Anhaltspunkte für den bevorzugten Abbau von amorphem Material. Diese Information erhält man erst aus der Abbildung 18, in der die Änderung der Schmelzwärme als Funktion der Oxidationszeit wiedergegeben wird. Die Schmelzwärme steigt für beide Proben innerhalb der ersten 10 h von ungefähr 55.5 cal g^{-1} auf 61 cal g^{-1} und fällt dann nach 50 h wieder bis auf 55 cal g^{-1} ab. Die Zunahme der Schmelzwärme kann sowohl durch den Abbau von amorphem Material als auch durch den Einbau von Carboxyl- und Nitroendgruppen [83] verursacht werden.

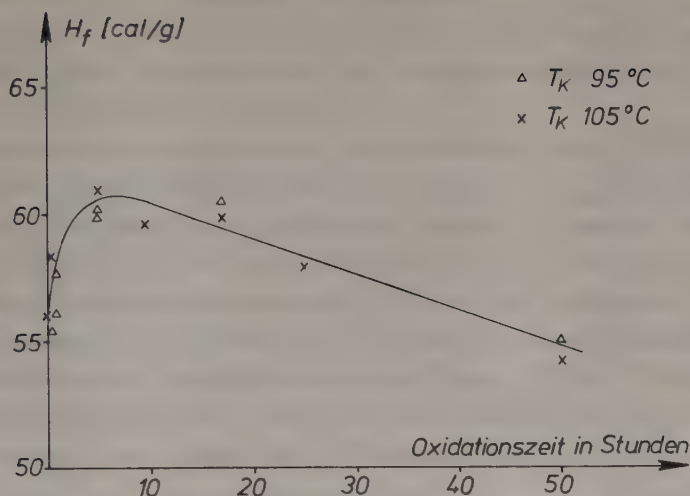


Abb. 18: Änderung der Schmelzwärme von Shish-kebabs (T_K 95 und 105 °C) als Funktion der Oxidationszeit; Abbau mit c. Salpetersäure bei 60 °C.

Bei schmelz- und lösungskristallisiertem Material bleibt die Schmelzenthalpie nach Abbau der amorphen Bereiche konstant [50]. Eine Erklärung für die Abnahme der Schmelzenthalpie von Shish-kebabs nach großen Oxidationszeiten könnte man in einer kontinuierlichen Verringerung der Lamellendicken sehen oder in einem sehr feinen Zerteilungszustand der Probe und somit im größeren Verhältnis von Oberfläche zu Volumen [40].

5.4.4. Schmelzverhalten

In den Abbildungen 19 und 20 ist das Schmelzverhalten der Shish-kebabs nach HNO_3 -Oxidation dargestellt. Die Probenmasse betrug ≈ 2 mg und die Aufheizgeschwindigkeit 8 °C/min. Die gestrichelten Kurven entsprechen dem Schmelzen nach Rekristallisation aus der Schmelze, mit einer Abkühlgeschwindigkeit von 8 °C/min.

Die oxidierten, bei 95 °C kristallisierten Proben (Abb. 19) zeigen, daß das Schmelzmaximum mit steigender Oxidationszeit fällt, wobei der Abfall in den ersten 5 h stark und nach großen Oxidationszeiten nur noch langsam erfolgt. Nur nach 25 h Oxidationszeit liegt das Schmelzmaximum unerwartet etwa um 2 °C zu hoch. Bereits eine

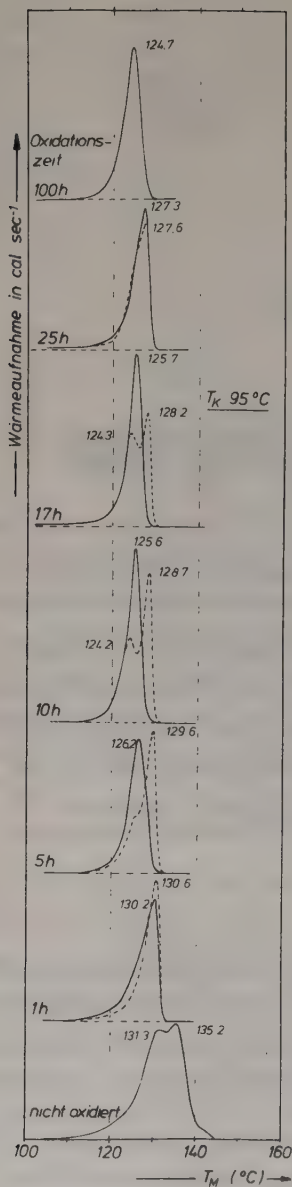


Abb. 19:

DSC-Schmelzkurven von Shish-kebabs (T_K 95°C) nach verschiedenen Oxidationszeiten. Abbau mit c. Salpetersäure bei 60°C; Aufheizgeschwindigkeit 8°C/min.

----- Schmelzen nach Rekristallisation.

Stunde Oxidation reicht aus, um das Schmelzende von 150 auf 133°C und T_M von 135.2 auf 130.2°C zu senken. Die Schmelzkurven werden bis zu 17 h Oxidationszeit schärfer, d.h. die Mehrzahl der Kristalle schmilzt nach dem Abbau in einem etwas engeren Temperaturbereich auf. Bei größeren Oxidationszeiten tritt wieder eine Verbreiterung der Schmelzkurven auf.

Betrachtet man das Schmelzen der rekristallisierten Proben, so fällt auf, daß zwischen erstem und zweitem Schmelzen bei kurzen (1 h) und langen (25 h) Oxidationszeiten im Kurvenverlauf und der Lage von T_M kaum ein Unterschied ist. Im Zwischenbereich treten zwei Schmelzmaxima auf, von denen das Maximum bei niedrigen Temperaturen ansteigt und bei 25 h Oxidationszeit nur noch als Schulter zu erkennen ist. Die Ursache für die Bildung von zwei Maxima kann in einer Trennung der Kristallite im rekristallisierten sphärolithischen Material entsprechend ihrem Molekulargewicht liegen. Längere und kürzere abgebaute Ketten kristallisieren also nicht gemeinsam, sondern es tritt Fraktionierung aus der Schmelze auf [84].

Abbildung 20 zeigt die DSC-Kurven für 105°C kristallisiertes Material nach dem Abbau. Auch hier fällt schon nach 0.5 h Oxidationszeit das zu hohen Temperaturen reichende Schmelzende, das als Überhitzung gedeutet wird, total weg.

Da nach dieser kurzen Oxidationszeit nahezu keine Gewichtsabnahme und keine im Elektronenmikroskop erkennbare Veränderung festzustellen ist, kann man annehmen, daß die Salpetersäure zuerst die Ketten zwischen den Lamellen, die das Rückgrat verschleiern, spaltet. Kettenspaltungen im Rückgrat dürften zu diesem Zeitpunkt noch zu vernachlässigen sein. Daraus kann man folgern, daß die Überhitzung im wesentlichen auf tie-molecules und weniger auf das eigentliche Rückgrat zurückgeht.

Nach 1 h und 5 h Oxidationszeit bildet sich - im Unterschied zur 95°C - Probe - ein kleiner zweiter Peak am Schmelzende aus. Die Vermutung liegt nahe, daß hier schon beim ersten Aufschmelzen das Schmelzen der dickeren Rückgratkristalle beobachtet wird, deren Schmelzprozeß in der nichtoxidierten Probe stets durch die Überhitzung durch tie-molecules überlagert wird. Noch deutlicher wird der Schmelzprozeß sichtbar, wenn man die 1 h oder 5 h oxidierte Probe 1°C oberhalb des Schmelzmaximums 5 min tempert und dann erneut aufschmilzt. Jetzt erscheint das Schmelzen von Rückgratkristallen (Anteil $\approx 7\%$) deutlich abgesetzt bei 138°C, einer Temperatur, die - formal in die Thomson-Gleichung eingesetzt - einer Kristallitdicke von ca. 670 Å

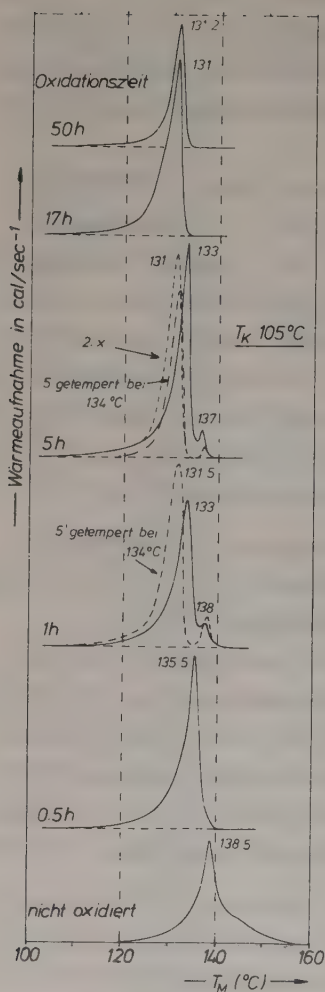


Abb. 20:

DSC-Schmelzkurven von Shish-kebabs (T_K 105°C) nach verschiedenen Oxidationszeiten. Abbau mit c. Salpetersäure bei 60°C; Aufheizgeschwindigkeit 8°C/min.

entsprechen würde. Nach längeren Oxidationszeiten (> 5 h) verschwindet der geringe Anteil an hochschmelzendem Material sehr rasch durch weiteren Abbau und ist kalorimetrisch nicht mehr nachweisbar.

Die Abnahme der Überhitzung zeigt sich auch, wenn man in oxidierten Proben T_M als Funktion von der Quadratwurzel aus der Aufheizgeschwindigkeit in der unter

5.3.2. beschriebenen Weise ermittelt. Man findet, daß die Steigung der Geraden in einer bei 105°C kristallisierten und 1 h oxidierten Probe geringer wird und der Steigung entspricht, wie man sie für PE-Einkristalle findet.

In der Abbildung 21 sind nochmals die aus den DSC-Kurven mit $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ erhaltenen Schmelzpunkte als Funktion der Oxidationszeit dargestellt. Im Gegensatz zu abgebautem, schmelzkristallisiertem Material bleibt T_M nicht konstant [50], sondern fällt innerhalb der ersten 10 h stark ab. Nach längeren Oxidationszeiten stellt sich ein nahezu konstanter Wert ein, der für die bei 105°C kristallisierte Probe um 5.5°C höher liegt und bedeutet, daß die durchschnittliche Faltenlänge mit der Kristallisationstemperatur anwächst. Nach der Rekristallisation liegen die Schmelzmaxima der 95°C -Probe infolge fraktionierter Kristallisation höher. Bei der 105°C -Probe bleibt T_M auch beim zweiten Aufschmelzen nahezu unverändert und zwei Schmelzmaxima treten nicht auf.

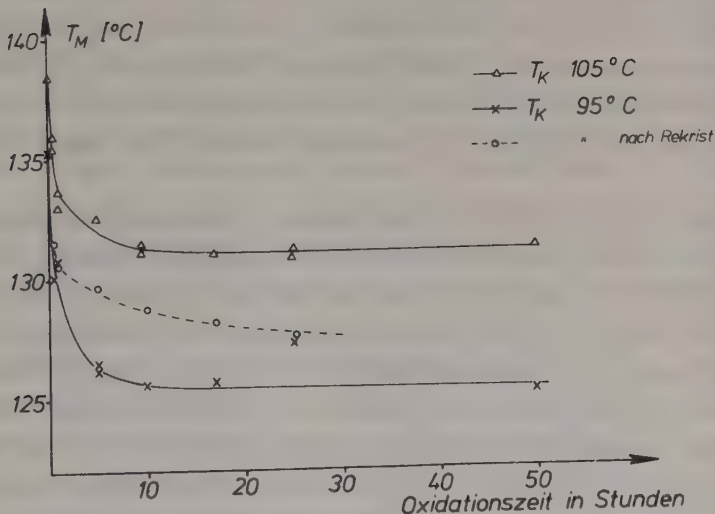


Abb. 21: Änderung der Schmelztemperatur von Shish-kebabs (T_K 95 und 105°C) nach Oxidation mit c. Salpetersäure bei 60°C .

5.5. Thermomechanisches Verhalten

Thermisch induzierte Schrumpfvorgänge in orientierten polymeren Werkstoffen (Fasern, Folien, Spritzgußteilen) sind von großer technischer Bedeutung. Sie sind z.B. von Nachteil, da sie die Formstabilität bei erhöhten Temperaturen beeinflussen, können aber auch von Vorteil sein, wenn man an die Anwendung von Schrumpffolien [85] denkt. Schrumpfmessungen dienen neben anderen Verfahren als einfache Methode zum Nachweis von Orientierungen in Kunststoffen [86].

Über die molekularen Vorgänge beim Schrumpfprozeß gibt es bisher erst wenig Informationen. Selbst in dem renommierten Lehrbuch von WUNDERLICH [3] findet man in dem Kapitel über faserige Kristalle keinerlei Hinweise zum Schrumpfverhalten.

KELLER und Mitarbeiter [87] versuchen in einer bemerkenswerten Arbeit, den Schrumpf von Fasern bei Wärmebehandlung als simples Unterscheidungskriterium für Fasern aus zwar gleichem Material aber unterschiedlichem mechanischen Verhalten heranzuziehen. Während Fasern mit einer Struktur aus gestreckten Ketten (Fasern aus der " in situ " -Polymerisation [3] und der scherungs- und strömungs-induzierten Kristallisation) unterhalb des Schmelzmaximums nicht schrumpfen sollen, tritt bei schmelzextrudierten oder aus dem festen, teilkristallinen Zustand verstreckten Proben aufgrund von Spannungsrelaxation zum Teil erheblicher Schrumpf auf.

Der Schrumpf wird neben der reinen statistischen Desorientierung von verhältnismäßig kurzen Kettenteilen und tie-molecules in den amorphen Bereichen von DISMORE und STATTON [88] zusätzlich auf Kettenrückfaltungen, die durch vorübergehendes Aufschmelzen eines Teils des Materials ermöglicht werden, zurückgeführt. Durch diesen Prozeß soll eine weit höhere Kontraktion der Ketten ermöglicht werden. Da Kettenrückfaltungen meßtechnisch allgemein nicht erfaßt werden können [89], steht die direkte experimentelle Bestätigung dieser Annahme zwar noch aus; sie wird jedoch in anschaulicher Weise in elektronenmikroskopischen Aufnahmen durch die Bildung von Faltenkristallen auf der Oberfläche von getemperten extended-chain-Kristallen aus PE [77] belegt und auf deren Ähnlichkeit mit getemperten Shish-kebabs unter 5.3.4. bereits hingewiesen wurde.

5.5.1. Schrumpf an nichtoxidierten Proben

In den Abbildungen 22 a - c ist der prozentuale Schrumpf in Abhängigkeit von der Temperatur für bei 90, 95 und 105°C kristallisiertes Material dargestellt. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 10°C/min und hatte innerhalb von 2 - 20°C/min keinen Einfluß auf den Schrumpf.

Betrachtet man zunächst die Kurven für den freien Schrumpf (d.h. Probenbelastung = 0), so erkennt man, daß mit steigender Kristallisationstemperatur der Schrumpf bis auf 43 % in der 105°C-Probe ansteigt. Dieser Wert liegt in der gleichen Größenordnung wie ihn PENNINGS [38] an hochmolekularem PE beim Schrumpfen in Silikonöl mißt. Für die niedermolekularen Marlex-Typen wird dagegen bis zu 90 % Probenschrumpf gefunden [38, 75]. Bei den 90 und 95°C -Proben treten deutlich zwei Schrumpfprozesse auf. Nach etwa 2/3 der Kontraktion erfolgt im Temperaturbereich zwischen 130 und 136°C die Ausbildung einer Schulter. Bei weiterem Temperaturanstieg findet dann ein schnelleres Schrumpfen der Probe statt.

Vergleicht man die DSC-Kurven für die 90 und 95°C -Probe (Abb.11) im Bereich von 130 - 136°C mit der Temperaturlage der Schultern, so zeigt sich, daß genau in diesem Bereich das Schmelzmaximum durchlaufen wird.

Bei der 105°C -Probe tritt dieser Effekt nicht so deutlich auf. Es läßt sich aber auch ein steilerer Anstieg nach Durchlaufen des Schmelzmaximums wahrnehmen. Wird die Konformationsänderung der Moleküle in den Shish-kebabs durch Anlegen einer äußeren Kraft erschwert, so resultiert eine geringere Kontraktion. Dabei fällt auf, daß gleiche Probenbelastung den Schrumpf umso stärker vermindert, je niedriger die Kristallisationstemperatur ist. Zusätzlich wird die Ausbildung der Schulter in den 90 und 95°C -Proben bei steigender Belastung ausgeprägter, es tritt eine vorübergehende Dehnung der Probe auf (Abb. 22b) und bei nicht zu großer Belastung erneut eine Kontraktion. Dieses Verhalten wird bei der 105°C -Probe auch bei höheren Belastungen nicht gefunden. Erklärungen zu diesem Verhalten sind gewagt, da sie bisher noch nicht durch andere Untersuchungsmethoden abgesichert sind. Es ist aber anzunehmen, daß in den 90 und 95°C -Proben die Ausbildung der Schulter mit dem Aufschmelzen der Lamellen zu tun hat, und daß der steilere Anstieg die Kontraktion der Rückgrate nach Durchlaufen des Schmelzmaximums wiedergibt. Für die Dehnung unter Belastung spricht, daß nach dem Aufschmelzen der Lamellen Verhakungsstellen zwischen den Shish-kebabs gelöst werden, wodurch

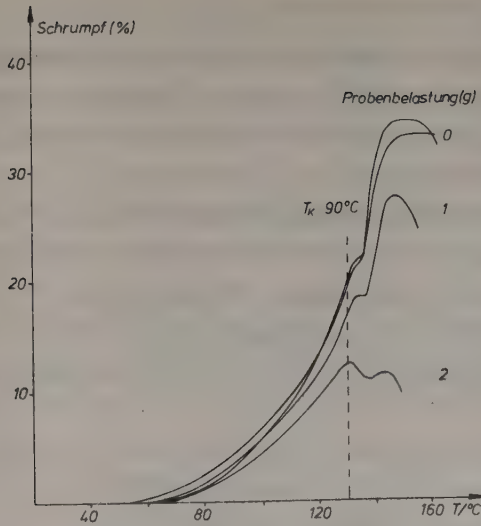


Abb. 22a: Kontraktion von makroskopischen Fasern als Funktion der Temperatur; Aufheizgeschwindigkeit: $10^\circ\text{C}/\text{min}$, $T_K: 90^\circ\text{C}$.

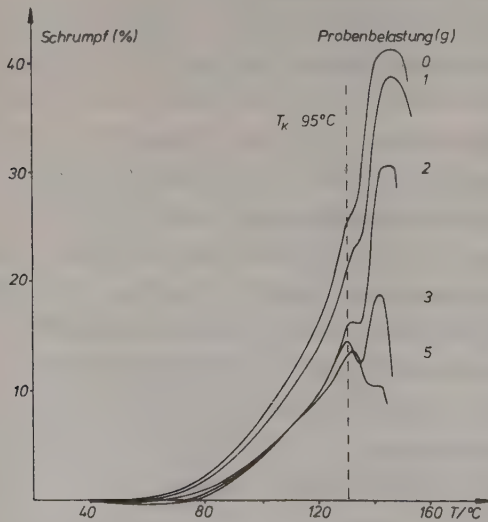


Abb. 22b: Kontraktion von makroskopischen Fasern als Funktion der Temperatur; Aufheizgeschwindigkeit: $10^\circ\text{C}/\text{min}$, $T_K: 95^\circ\text{C}$.

sich eingefrorene Spannungen oder Kettenrückfaltungen kurzzeitig in einer Dehnung der Schmelze äußern, bevor bei weiterem Temperaturanstieg die entropieelastischen Rückstellkräfte wirksam werden, die die Schmelze in den geknäuelten Zustand überführen wollen.

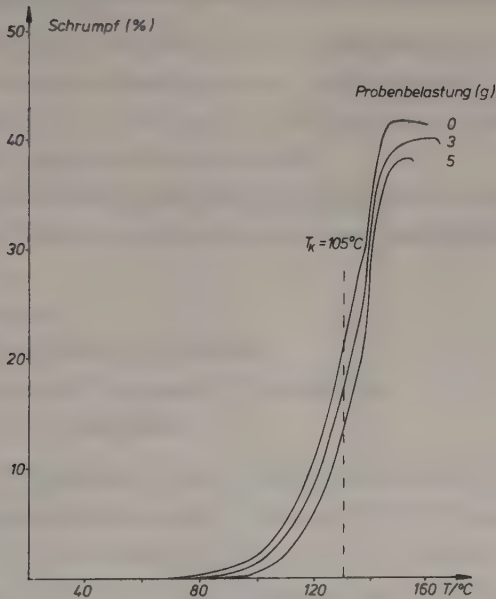


Abb. 22c: Kontraktion von makroskopischen Fasern als Funktion der Temperatur; Aufheizgeschwindigkeit: $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $T_K: 105^{\circ}\text{C}$.

Wie groß der Einfluß der Texturierung der Fasern (siehe rasterelektronenmikroskopische Aufnahme in Abb. 9d) auf die Schrumpfung ist, blieb bei den Erklärungen unberücksichtigt.

5.5.2. Schrumpf an oxidierten Proben

Ergänzende Untersuchungen über die Ursachen für den Schrumpf bei Shish-kebabs erhält man aus der Messung des Schrumpfes nach Oxidation mit c. HNO_3 , wie es in Abbildung 23 für eine bei 105°C kristallisierte Probe dargestellt wird.

Man erkennt, daß der Schrumpf mit steigender Oxidationszeit stark abfällt (nach 1 h von 45 auf 23 %) und die Proben im Vergleich zum nichtoxidierten Material scharf abreißen. Aus diesem Verhalten kann geschlossen werden, daß der Proben-schrumpf ähnlich wie die Überhitzung im wesentlichen durch tie-molecules verursacht wird, die zu Beginn des Oxidationsprozesses bevorzugt durchtrennt werden.

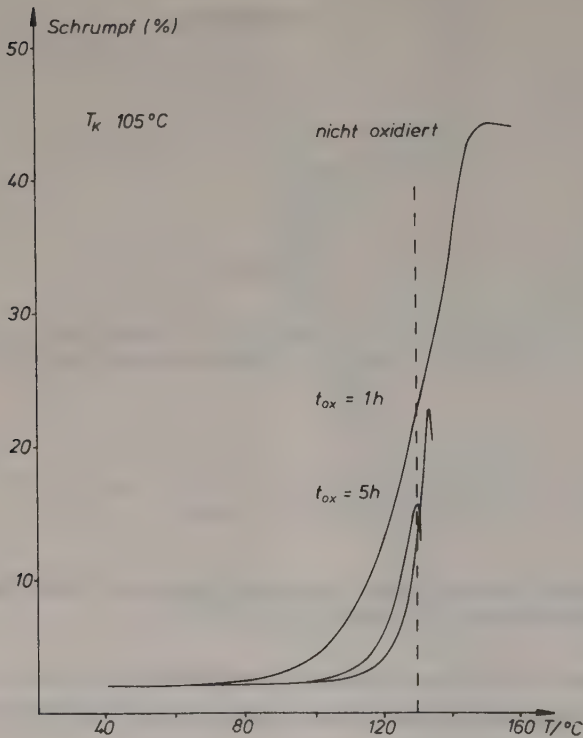


Abb. 23: Schrumpfverhalten von Shish-kebabs ($T_K 105^\circ\text{C}$) vor und nach 1- bzw. 5-stündiger Oxidation mit c. Salpetersäure bei 60°C .

5.6. Kraft-Dehnungsverhalten von Shish-kebabs

Die mechanischen Kenngrößen eines Polymeren bestimmen dessen Einsatzmöglichkeiten und Brauchbarkeit als Werkstoff. Darüber hinaus erlauben sie zusätzlich weitgehende Rückschlüsse auf Zusammensetzung, Struktur und Aggregatzustand des polymeren Stoffes.

Der Elastizitätsmodul (E-Modul) und die Zugfestigkeit von Polymeren, sind anders als bei Metallen, keine Materialkonstanten, sondern wesentlich von der jeweiligen Struktur abhängig. Zur Erzielung eines möglichst hohen E-Moduls bei Polymeren sind folgende Maßnahmen zu berücksichtigen:

- 1) Die thermodynamische Stabilität, d.h. Bindungsenergie, der Hauptkette,
- 2) die Anzahl der Ketten pro Querschnittfläche (Packungsdichte der kristallinen Ketten),
- 3) Kristallinität,
- 4) Kettenorientierung in Zugrichtung,
- 5) Kettenenden-Unterbringung im Polymerkristall,
- 6) Minimum an Rückfaltungen.

Unter diesen Voraussetzungen findet man für einen idealen PE-Kristall parallel zur Kettenrichtung einen theoretischen E-Modul von $2.4 \cdot 10^6 \text{ kp cm}^{-2}$ ($= 2.4 \cdot 10^{11} \text{ N m}^{-2}$) [90, 91], eine Zugfestigkeit von $1.3 - 1.4 \cdot 10^5 \text{ kp cm}^{-2}$ [92] und eine Bruchdehnung von 6 % [92]. Der E-Modul beträgt etwa 1/5 des E-Moduls von Diamant und liegt noch oberhalb von Stahl ($2 \cdot 10^{11} \text{ N m}^{-2}$). In praxi erreichbare E-Moduln für PE liegen 1/100, bestenfalls 1/10 unterhalb des theoretischen Wertes. Die Gründe dafür sind im wesentlichen in mangelnder Kettenorientierung und Kettenrückfaltungen zu suchen.

Wir haben das Zug-Dehnungsverhalten von Shish-kebabs parallel zur Faserachse im Bereich von T_K 90 - 105°C untersucht. Die in Abbildung 24 dargestellten Kurven für eine 95 und 105°C -Probe geben eher den qualitativen Verlauf der Messungen wieder. Die angegebenen Absolutwerte zeigen eine starke Streuung, da Probeninhomogenitäten zu einer ungenauen Bestimmung des Querschnitts führen.

Die besondere Struktur der Shish-kebabs führt zu einem für PE einmaligen Zug-Dehnungsverhalten. Die bei 105°C kristallisierte Probe zeigt einen nahezu linearen Anstieg bis kurz vor der Bruchgrenze und eine Bruchdehnung von unterhalb 10 %.

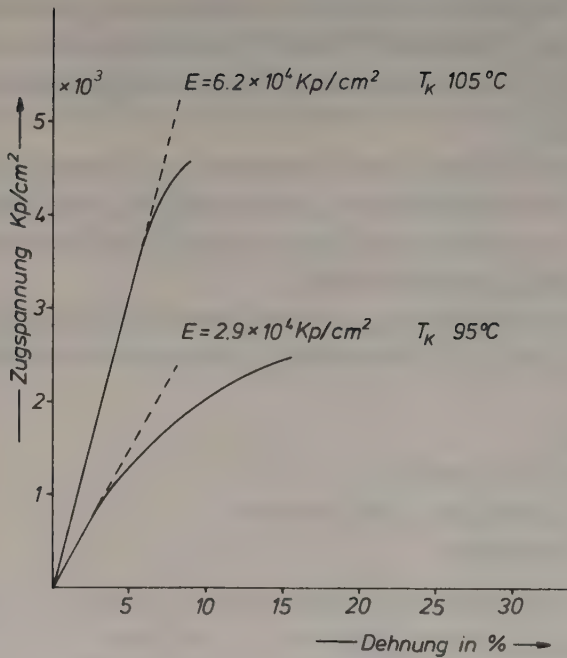


Abb. 24: Zug-Dehnungsverhalten von Shish-kebabs (T_K 95 und 105°C).

Der Kurvenverlauf der 95°C -Probe ist typisch für Fasern, die bei größerer Unterkühlung kristallisiert wurden. Hier ist der Kurvenverlauf gekrümmt und die Reißdehnung liegt um 15 %. Einen Einfluß der Dehnungsgeschwindigkeit auf das Zug-Dehnungsverhalten findet man im Bereich von 20 - 2 mm/min nicht. Die Proben zerreißen mit einem faserigen Bruch, wodurch sich Spannungsspitzen in einzelnen Fibrillen andeuten. Mit steigender Kristallisationstemperatur steigt der E-Modul an und die Reißdehnung fällt.

PENNINGS [93] erhält für gut orientierte, bei 105°C kristallisierte Shish-kebabs Werte für E-Modul und Reißfestigkeit, die etwa 1/10 unterhalb des theoretischen Wertes liegen. Die Abweichungen von den theoretischen Werten in diesem praktisch mit sich selbst faserverstärkten Material sind wohl darin zu suchen, daß es bisher

noch keine hinreichend genaue Methode gibt, um den Anteil an Rückgraten, die im wesentlichen ja die Kraft aufnehmen, zu bestimmen. Die Kenntnis dieses Anteils ist aber notwendig, um die Kraft auf den richtigen Probenquerschnitt beziehen zu können.

6. Meßergebnisse und Diskussionen zu "in situ"-polymerisiertem PE

6.1. Morphologie von "in situ" - polymerisiertem PE

Die Verbesserung der Eigenschaften von Polymeren durch nachträgliche physikalische Behandlung dient dazu, definierte Morphologien und Texturen auszubilden. Es liegt nahe, zu fragen, ob eine gewünschte Morphologie nicht bereits während der Synthese des Polymeren erzeugt werden und damit die Nachbehandlung entfallen kann.

Die Polymerisation von Olefinen mit heterogenen Ziegler-Natta-Katalysatoren in einem Fällungsmittel für das Polymere oder in der Gasphase, führt bei niedrigen Temperaturen zu kristallinem Material, das mit den lamellaren oder sphärolithischen Strukturen der schmelzkristallisierten Polyolefine wenig Ähnlichkeit hat. Da bei diesem Prozeß die Polymerkristalle nicht durch Kristallisation von fertigen Makromolekülen aus Schmelze oder Lösung wachsen, sondern direkt aus Monomerem durch Kristallisation während der Polymerisation, werden diese Kristalle deshalb als "as polymerized", "as grown", "nascent" oder "in situ" bezeichnet [94].

Zum Verständnis der bei diesem Prozeß sich bildenden unterschiedlichen Morphologien muß man das Wechselspiel zwischen Polymerisation und Kristallisation berücksichtigen. Obwohl die Kristallisation nachträglich erfolgt, sind beide Ereignisse doch so eng verknüpft, daß sie sich gegenseitig stark beeinflussen. Die Folge davon ist, daß die Morphologie von "in situ" polymerisiertem Material von einer Reihe Parameter wie Katalysatorstruktur und -konzentration, Lösungsmittel, Polymerisationskinetik, Temperatur auf der Katalysatoroberfläche und der Kettenkonformation vor der Kristallisation abhängig ist. Da diese Parameter von System zu System variiert werden können, findet man für ein und dasselbe Polymere verschiedene, für PE z.B. faserige, kugelige, lamellare, "spinnweben- oder rippenförmige" und Shish-kebab -Morphologie [3]. Ein nach dem Verfahren von CROWN-ZELLER=BACH [95] hergestelltes PE mit faseriger Morphologie hat dabei Anwendung als Synthesepapier [96] gefunden.

Wie verschiedene Autoren [7, 68, 97, 98, 99] zeigen konnten, entstehen fibrilläre Shish-kebab-Strukturen ebenfalls bei der heterogenen Ziegler-Natta-Polymerisation. Dabei spielt es keine Rolle, ob zusätzlich während der Polymerisation gerührt wird oder nicht. Aus der Ähnlichkeit mit den durch Kristallisation aus gerührter

Lösung gebildeten Strukturen wird geschlossen, daß am Aufbau von diesen "as polymerized" -Kristallen sowohl gestreckte als auch gefaltete Ketten beteiligt sind.

Um zu prüfen, wieweit diese Annahme berechtigt ist, wurden Untersuchungen an einem "in situ" polymerisierten PE, dem Hostalen GUR (abgekürzt GUR), welches auch für die Herstellung von Shish-kebabs aus Lösung eingesetzt wurde, durchgeführt. Die morphologischen Untersuchungen werden dabei zum Teil mit den auch bei Shish-kebabs angewendeten Methoden durchgeführt.

Die praktische Bedeutung dieses hochmolekularen Niederdruck-PE-Typs liegt in der Herstellung von auf Schlag und Stoß hochbeanspruchten Teilen. Aufgrund des hohen Molekulargewichts und der dadurch bedingten hohen Schmelzviskosität erfolgt die Verarbeitung über Spezialextruder oder nach der Sintertechnologie zu Halbzeugen, die dann spanend weiter bearbeitet werden können.

Bevor im einzelnen auf die morphologischen Untersuchungen an GUR eingegangen wird, sei kurz ein Modell für den Kristallisationsmechanismus während der Ziegler-Natta-Polymerisation beschrieben, bei der eine "in situ" -Struktur für PE gebildet wird, die der von GUR sehr ähnlich ist.

CHANZY und Mitarbeiter [68] verfolgen die einzelnen Schritte der Polymerisation mit Hilfe der Elektronen- und Lichtmikroskopie. Sie untersuchen die Polymerisation von Äthylen in Heptan bei Raumtemperatur unter Verwendung eines Substrates (Glas, Glimmer, Stärkekörnchen), auf dem $\text{VCl}_3/\text{AlCl}_3$ -Katalysator aufgebracht wurde.

Der zeitliche Ablauf der Polymerisation und die Bildung von "in situ" -Strukturen auf der Substratoberfläche ist in Abbildung 25 schematisch dargestellt.

- A) Reiner Katalysator auf der Substratoberfläche.
- B) Das wachsende Polymer erscheint anfangs kugelig, wahrscheinlich aufgrund seines zunächst pseudo-geschmolzenen Zustands wegen der Polymerisationswärme.
- C) Die kugeligen Partikel stellen jedes für sich ein Polymerisationszentrum dar und wachsen im Durchmesser nach dem bekannten Insertionsmechanismus [100]. Erreichen die Teilchen eine gewisse Größe, so kann jetzt Material an der Peripherie - infolge größeren Abstandes vom "heißen" Katalysatorzentrum durch Kontakt mit dem "kälteren" Polymerisationsmedium - kristallisieren.

Der grundsätzliche Aspekt dieser Kristallisation ist der, daß sie unter Spannung geschieht aufgrund der konstanten Insertion von Monomeren an der Katalysatoroberfläche. Dadurch wird das schon gebildete Polymere verstreckt und verlagert, während es kristallisiert.

- D) und E) Bei völliger Bedeckung des Substrats führt das weitere Wachstum zu länglichen, wurmförmigen Gebilden, welche aus der Oberfläche heraus-treten und eine rasenähnliche Textur erzeugen. Der Mechanismus der spannungsinduzierten Kristallisation ist auch in diesem fortgeschrittenen Wachstumsstadium noch voll wirksam.
- F) Hat das Substrat eine kugelige Gestalt (z.B. Stärkekörnchen), so weicht die gestreckte Polymermatrix den zunehmenden Spannungen an der Oberfläche infolge des sich konstant vergrößernden Radius durch Fibrillen- und Bruchbildung aus.

Ein ähnlicher Mechanismus dient auch zur Erklärung der Bildung von faserigen Strukturen oder der " Spinnweben-Morphologie " [101] .

Nach dem geschilderten Wachstumsmodell ist eine Kristallisation in lamellarer Form praktisch nicht zu erwarten. Die gebildete Morphologie ist eher mit der von extended-chain -Kristallen oder hochverstrecktem PE zu vergleichen. Erste Anhaltspunkte für eine solche Morphologie erhält man aus dem hohen Schmelzpunkt dieses " as polymerized " PE von $\approx 138 - 141^{\circ}\text{C}$ [98, 102] .

Rasteraufnahmen von nur mit Gold besputterten Proben lassen erkennen, daß die Fibrillen gelegentlich glatte Bruchstellen aufweisen. Eine Feinstruktur innerhalb der Fibrillen, wie sie bei Shish-kebabs vorliegt, läßt sich nicht feststellen.

Versuche, Durchstrahlungsaufnahmen von den Fibrillen zu erhalten, sind an der Zerkleinerung der Körnchen mit Ultraschall gescheitert.

6.3. Schmelz- und Temperverhalten

Aufgrund der hohen Schmelzviskosität ist die visuelle Bestimmung des Schmelzpunktes von GUR, etwa unter dem Schmelzpunktmikroskop oder auf einer Kofler-Bank, schwierig, da die Körnchen selbst bis zu Temperaturen von 200°C ihre äußere Gestalt beibehalten. Diese Schwierigkeiten treten bei der kalorimetrischen Schmelzpunktbestimmung nicht auf.

In Abbildung 27 ist der Schmelzprozeß für "as polymerized" (a), rekristallisiertes (b) und getempertes GUR (c) dargestellt. Das Aufschmelzen für GUR erfolgt in einem relativ engen Temperaturbereich ohne Ausbildung einer Schulter am Schmelzende und unterscheidet sich nicht von dem Schmelzprozeß, wie man ihn für lamellar kristallisiertes PE findet. Auffallend ist aber der hohe Schmelzpunkt von 138°C , der in der gleichen Größenordnung wie für bei 105°C kristallisierte Shish-kebabs liegt.

Die aus der Fläche unter der Schmelzkurve bestimmte Kristallinität liegt bei $\approx 65\%$ und stimmt gut mit der aus der Dichte für homogen verpreßtes Material bestimmten Kristallinität überein.

Durch Aufschmelzen wird die "in situ" -Struktur des GUR irreversibel zerstört. Das Schmelzmaximum des rekristallisierten Materials erscheint reproduzierbar bei $\approx 132^{\circ}\text{C}$; der Kristallanteil fällt auf $\approx 45\%$ ab.

Wir haben GUR-Pulver und bei 220°C verpreßte Folien aus GUR mit Hilfe einer Kratky-Kamera auf Langperioden hin untersucht, finden aber keine Kleinwinkelmaxima, sondern lediglich eine starke, kontinuierlich abfallende Streuung. Erst wenn die bei 220°C verpreßte Probe zusätzlich 66 h bei 127°C getempert wird, läßt sich eine schwach ausgeprägte, verbreiterte Langperiode von $\approx 650 \text{ \AA}$ messen. Der Schmelzpunkt steigt nach dem Tempern auf 133.5°C an, der Kristallanteil verändert sich kaum.

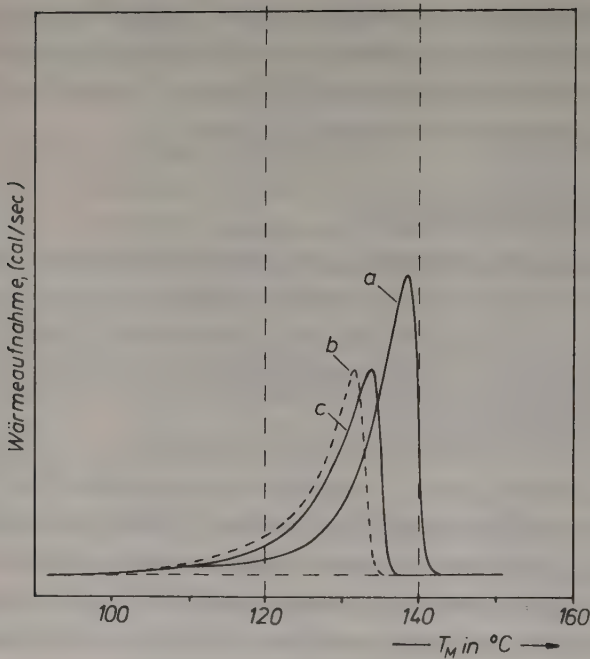


Abb. 27: DSC-Schmelzkurven für (a) "as polymerized" Hostalen GUR, (b) rekristallisiertes GUR, (c) bei 220°C verpreßtes und 66 h bei 127°C getempertes GUR; Aufheizgeschwindigkeit: 8°C/min.

Zwischen Langperiode und Schmelzpunkt besteht gute experimentelle Übereinstimmung, wenn man die kristallisierte Kettenlänge (l) aus gemessener Langperiode (L) und Kristallanteil (α) nach: $l = L \cdot \alpha$ berechnet und in die Thomson-Formel (1) zur Ermittlung von T_M einsetzt. Mit $L = 650 \text{ \AA}$ und $\alpha = 0.45$ berechnet sich T_M zu 133.7°C.

Das Fehlen einer Langperiode für GUR und schmelzkristallisiertes ungetempertes GUR läßt auf eine weitgehend nichtperiodische, räumlich ungeordnete Verteilung der Kristallite schließen. Die Gründe dafür liegen, außer im besonderen Wachstumsprozeß der Kristalle, noch im hohen Molekulargewicht des Materials selbst und der dadurch bedingten raschen Kristallisation schon bei geringer Unterkühlung. Es ist anzunehmen, daß die langen Ketten in der Schmelze hochgradig verschlauft sind und eine

Kristallisation in Form von periodisch angeordneten Lamellen aus gefalteten Ketten infolge behinderter Diffusion erschweren. Deshalb wird für hochmolekulares PE auch die Kristallisation in Form von Fransenmizellen vorgeschlagen [103]. Daß die Ketten im GUR kaum diffundieren, zeigt sich in dem fast unveränderten Kristallanteil nach 66 h Tempern bei 127°C.

Bei der Kristallisation von GUR aus Lösung unter Scherung ist der Einfluß des hohen Molekulargewichts nicht mehr von so großer Bedeutung. Hier ist wegen der geringeren Wahrscheinlichkeit von Verschlaufungen bei leichterer Diffusion die Bildung von perfekteren Kristallen mit $\approx 80\%$ Kristallanteil möglich.

In der Abbildung 28 sind die Schmelzkurven von getempertem GUR in Abhängigkeit von der Tempertemperatur dargestellt. Die Temperzeit betrug 10 min, die Probenmasse ≈ 3 mg. Als Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit wurden 8°C/min gewählt. Tempern unterhalb 130°C bewirkt nur eine geringe Veränderung der Thermogramme. Dagegen ändern sich die Thermogramme wesentlich, wenn oberhalb 133°C getempert wird. Man erkennt, daß die Schmelzkurven zwei Maxima aufweisen, einen Vor- und einen Hauptpeak. Der Vorpeak wächst mit steigender Tempertemperatur auf Kosten des Hauptpeaks an und sein Schmelzmaximum verschiebt sich dabei leicht zu höheren Temperaturen, während das Maximum für den Hauptpeak nahezu konstant bleibt, der Hauptpeak sich aber stark verschmälert. Das Auftreten für den Vorpeak findet - wie bei Einkristallen und Shish-kebabs - seine Erklärung darin, daß bei der Tempertemperatur die Probe partiell geschmolzen war und der geschmolzene Anteil beim Abkühlen teilweise wieder kristallisierte. Im Gegensatz zu den Beobachtungen an Einkristallen wird beim GUR keine Erhöhung des Schmelzpunktes festgestellt. Das steht im Einklang mit Untersuchungen an verstrecktem PE [104] und bestätigt die Vermutung, daß im GUR ebenfalls tie-molecules und verspannte Ketten vorliegen, die durch Tempern praktisch nicht mehr zu stabilisieren sind.

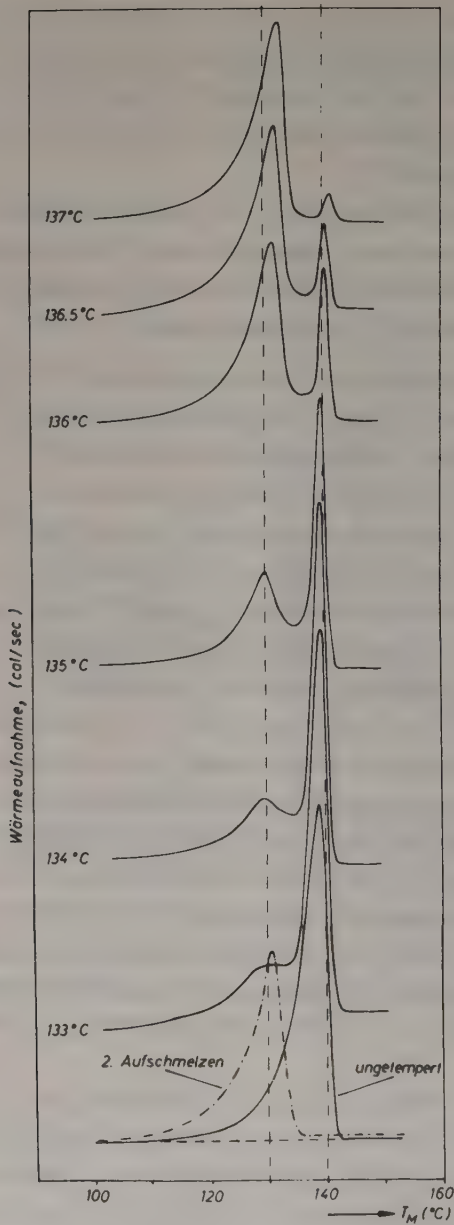


Abb.28: DSC-Schmelzkurven von getempertem Hostalen GUR; Temperzeit: 10 min, Probeneinwaage: ≈ 3 mg, Aufheizgeschwindigkeit: $8^\circ\text{C}/\text{min}$.

6.4. Einfluß der Oxidation mit Salpetersäure

Um weiteren Aufschluß über die Morphologie von "as polymerized"-PE zu erhalten, wurde auch an diesem Material der Abbau mit rauchender Salpetersäure bei 60°C durchgeführt und die Produkte nach dem Abbau charakterisiert.

6.4.1. Rasteraufnahmen

Die Abbildungen 29 a und b sind Rasteraufnahmen (bedampft mit Kohlenstoff und Gold) von GUR nach 6 und 17 h Oxidationszeit; Abbildung 29 c ist eine Rasteraufnahme von einer nur mit Gold besputterten Probe, ebenfalls nach 17 h Oxidationszeit.

Nach 6 h Oxidationszeit erkennt man noch keine Veränderung gegenüber der Ausgangsprobe (siehe Abb. 26b). Nach 17 h Oxidationszeit dagegen sind die Fibrillen nahezu restlos verschwunden und die kleinen Kügelchen erscheinen besser voneinander abgesetzt.

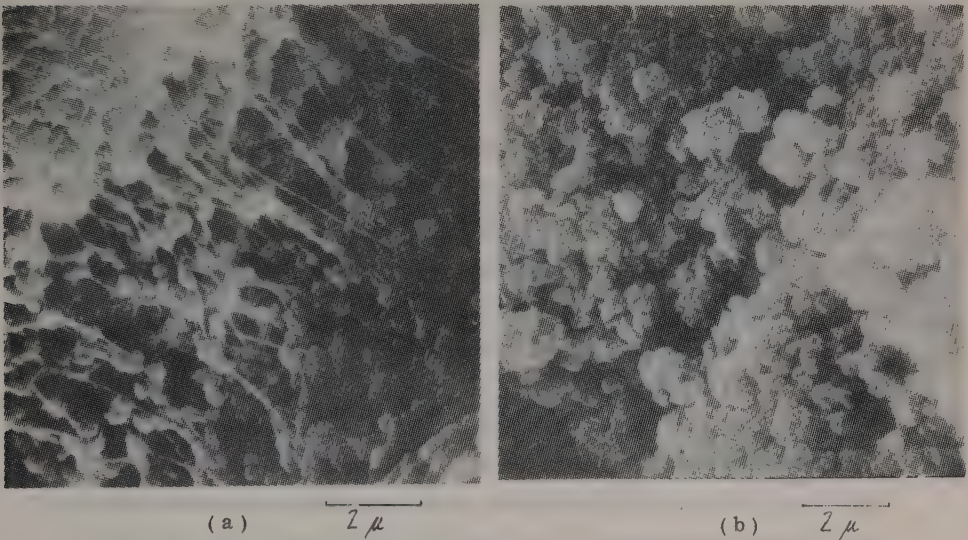


Abb. 29 (a+b): Rasteraufnahmen von Hostalen GUR nach der Oxidation mit c. Salpetersäure bei 60°C.
(a): nach 6 h Oxidationszeit, (b) nach 17 h Oxidationszeit.

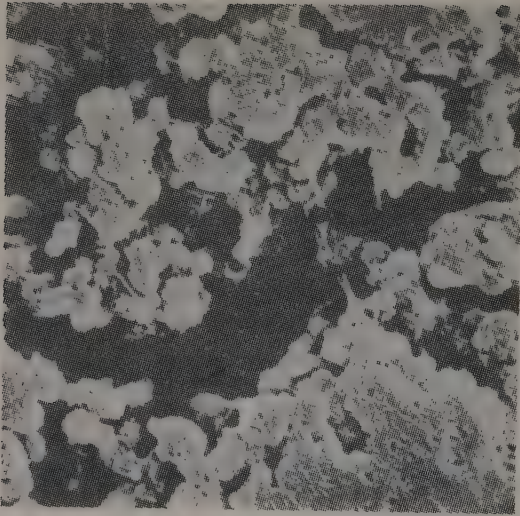


Abb. 29c: Rasteraufnahme von Hostalen GUR nach der Oxidation mit c. Salpetersäure bei 60°C, nach 17 h Oxidationszeit (Probe nur mit Gold besputtert).

In der besputterten Probe erkennt man in der Bildmitte ein durchtrenntes Fibrillenfragment und eine poröse, löcherige Oberfläche. In den mit Gold und Kohlenstoff bedampften Proben ist auch bei höheren Vergrößerungen nur eine glatte und nicht poröse Oberfläche wahrzunehmen. Die glatte Oberfläche kann bei dieser Präparationstechnik durch zu dicke Aufdampfschichten oder lokales Aufschmelzen infolge zu großer Hitzeeinwirkung verursacht werden.

6.4.2. Gewichtsabnahme

Der Gewichtsverlust von GUR bei der Oxidation mit rauchender Salpetersäure ist in Abbildung 30 dargestellt. Der Kurvenverlauf läßt sich in drei Phasen aufteilen: Nach einer anfänglichen Induktionsperiode mit nur geringer Gewichtsabnahme erfolgt im Bereich zwischen 8 - 20 h eine starke Gewichtsabnahme, die sich oberhalb 20 h aber wieder vermindert, jedoch nicht zum Stillstand kommt.

Von mehreren Autoren [40, 50, 79] wird ein ähnlicher Kurvenverlauf für schmelz- und lösungskristallisiertes PE gemessen. Unterschiedlich ist aber bei GUR die lange Induktionsperiode von ca. 6 h, bevor eine merkliche Gewichtsabnahme einsetzt.

Die Abbaugeschwindigkeit selbst ist gegenüber Shish-kebabs stark vermindert, was zum Teil durch die geringere Ausgangskristallinität zu erklären ist.

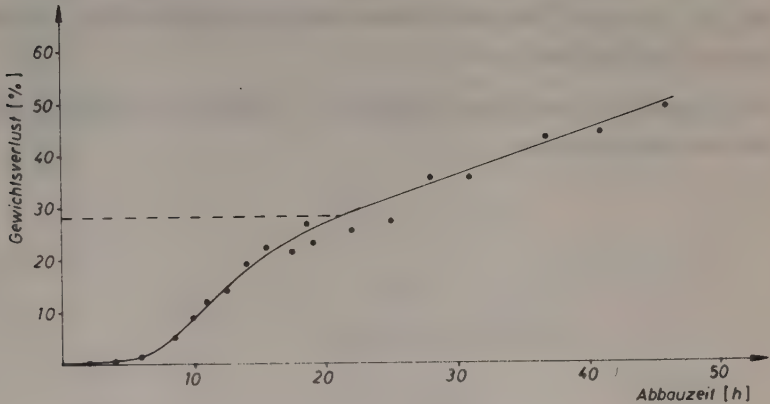


Abb. 30: Prozentuale Gewichtsabnahme von Hostalen GUR als Funktion der Oxidationszeit; Abbau mit c. Salpetersäure bei 60°C.

Geht man davon aus, daß auch bei "as polymerized" -PE bevorzugt die amorphen Bereiche abgebaut werden, so ist das steile Kurvenstück diesem Abbau zuzuordnen und der lineare weitere Kurvenverlauf dem langsamen Abbau der Kristallite. Die Extrapolation zur Zeit $t = 0$ vom Beginn des linearen Teils der Kurve parallel zur Zeitachse liefert etwa 28 % statt 35 % amorphen Anteils im Ausgangsmaterial. Von Bedeutung ist, daß in dem Zeitraum, in dem das amorphe Material verschwindet, auch die Fibrillen, die am ehesten hohe Anteile von gestreckten Ketten enthalten sollten, zerstört werden. Das steht im Widerspruch zu den Rückgraten bei Shish-kebabs, die selbst nach langen Oxidationszeiten noch vorhanden sind und oxidationsbeständiger zu sein scheinen.

6.4.3. Schmelzwärme

Bei der Änderung des Kristallanteils bzw. der Schmelzwärme nach Abbau mit c. Salpetersäure kann sowohl die relative als auch die absolute Änderung dieser Größen diskutiert werden.

Betrachtet man zunächst die relative Änderung in ΔH durch den Abbau (Abb. 31a), so erkennt man einen zunächst linearen Anstieg der Schmelzwärme. Nach etwa 20 h stellt sich dann ein zeitlich konstanter Wert für ΔH ein. Der Grenzwert für die Schmelzwärme liegt bei ca. 60 cal g^{-1} , erreicht also nicht den theoretischen Wert von $\approx 70 \text{ cal g}^{-1}$ für 100 %ig kristallines PE und ist auch nach 100-stündiger Oxidationszeit noch unverändert.

Bei der Betrachtung der relativen Änderung in ΔH bleibt der Einfluß des Gewichtsverlustes unberücksichtigt.

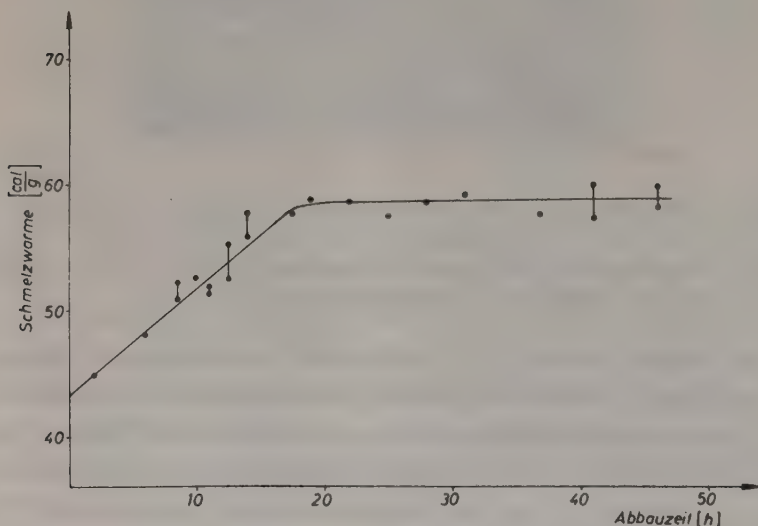


Abb.31a: Relative Änderung der Schmelzwärme von Hostalen GUR als Funktion der Abbauzeit; Abbau mit c.Salpetersäure bei 60°C .

Man erhält die absolute Änderung im Kristallanteil, indem man die relative Schmelzwärme durch Multiplikation mit dem Anteil an noch vorhandenem Abbauprodukt korrigiert und durch die Schmelzwärme für 100 %ig kristallines Material dividiert. In Abbildung 31 b ist der absolute Kristallanteil, bestimmt aus DSC- und NMR-Messungen, als Funktion der Abbauzeit dargestellt.

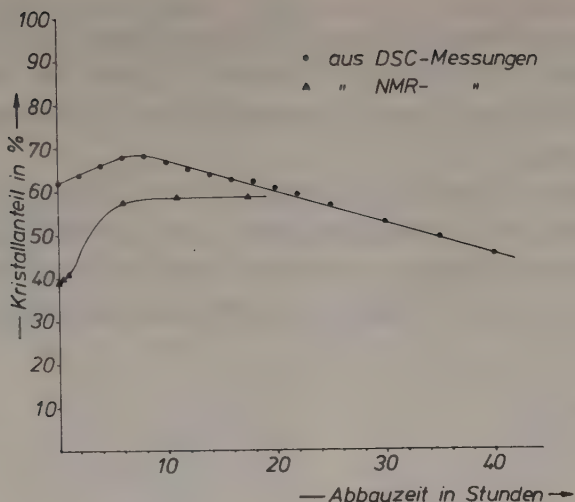


Abb. 31b: Änderung des absoluten Kristallanteils von Hostalen GUR durch Abbau mit c. Salpetersäure bei 60°C als Funktion der Abbauzeit.

Aus dem Kurvenverlauf der DSC-Messungen folgt bis zu 7 h Oxidationszeit ein Anstieg des Kristallanteils von 62 auf 68 %, der dadurch zustande kommt, daß innerhalb dieses Zeitraums nur geringer Abbau zu starkem Anwachsen der Schmelzwärme führt. Danach folgt eine nahezu lineare Abnahme des Kristallanteils. Auch die Ergebnisse der NMR-Messungen weisen auf einen Anstieg der Kristallinität bei kurzen Oxidationszeiten hin.

Als Grund für das Anwachsen des Kristallanteils kann die Spaltung von stark verspannten Ketten angenommen werden, wodurch das Material zur Nachkristallisation befähigt wird.

6.4.4. Schmelztemperatur und Einfluß der Aufheizgeschwindigkeit auf die Schmelztemperatur

Die Abhängigkeit des Schmelzpunktes T_{peak} von der Abbauzeit ist in Abbildung 32 eingezeichnet. Als Schmelztemperatur wurde hier die Temperatur des Schmelzmaximums bei der Aufheizgeschwindigkeit 8°C/min bezeichnet. Aus dem Kurvenverlauf wird deutlich, daß bereits kurze Oxidationszeiten eine drastische Verringerung

des Schmelzmaximums bewirken. Nach ca. 20 h Abbau nähert sich die Schmelztemperatur einem Grenzwert von 128.5°C , der um 3.5°C tiefer liegt als für 105°C kristallisierte Shish-kebabs, und eine geringere kristallisierte Kettenlänge im Ausgangszustand anzeigt.

Die starke Abnahme des Schmelzpunktes bei kurzen Oxidationszeiten wurde auch bei Shish-kebabs beobachtet. Unterschiedlich ist aber, daß in den Schmelzkurven des oxidierten GUR sowohl beim ersten als auch beim zweiten Aufschmelzen niemals zwei Schmelzmaxima oder eine Schulter in den Thermogrammen gefunden werden.

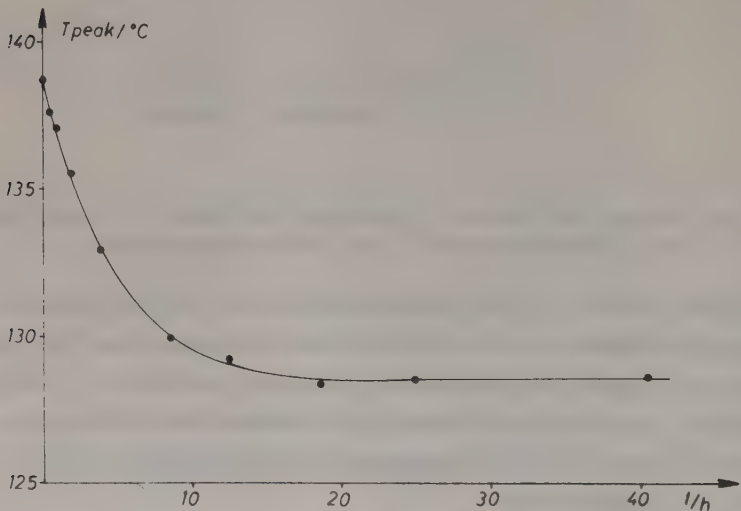


Abb.32: Abnahme der Schmelztemperatur als Funktion der Oxidationszeit bei Hostalen GUR nach Abbau mit c.Salpetersäure bei 60°C .

Der Einfluß der Aufheizgeschwindigkeit auf die Schmelztemperatur wurde ebenfalls bei GUR und oxidiertem GUR nach der Methode, die unter 5.3.2. beschrieben wurde, untersucht (siehe Abb.33).

Betrachtet man zunächst die Kurve für $t_{\text{ox}} = 0 \text{ h}$, so fällt auf, daß sich das Material bei kleinen Heizraten zwar reorganisiert, aber keinen Anstieg der Schmelztemperatur zeigt. Die extrapolierte Schmelztemperatur für GUR liegt nur bei 133°C , was einer

kristallisierten Kettenlänge von $280 \text{ \AA}$ entspricht. Die Steigung der Geraden ist geringer als bei 105°C kristallisierten Shish-kebabs.

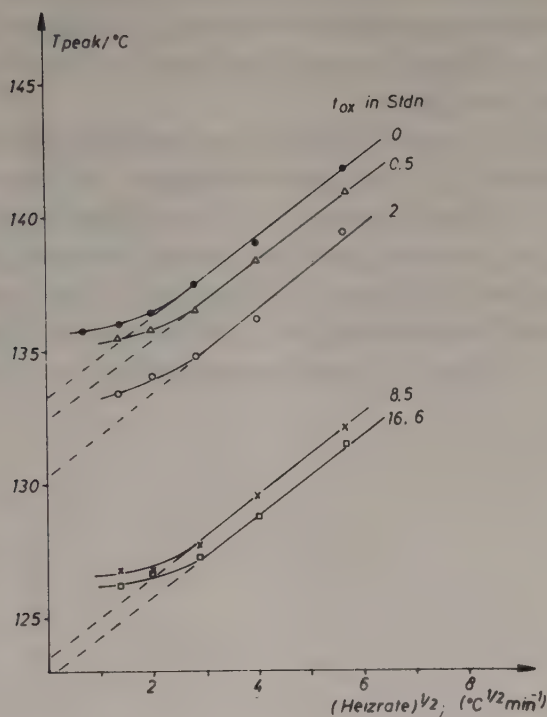


Abb. 33: Abhängigkeit der Temperatur des Schmelzpeaks von der Quadratwurzel der Aufheizgeschwindigkeit für Hostalen GUR und mit c. Salpetersäure bei 60°C abgebautes GUR. Probeneinwaage: $\approx 2 \text{ mg}$.

Überraschend ist, daß sich die Steigung der Geraden für die oxidierten Proben nicht verringert, so wie es für oxidierte Shish-kebabs und oxidierte extended-chain - Kristalle [50] gefunden wird.

6.4.5. Reduzierte spezifische Viskosität $[\eta]$ und viskosimetrischer Molekulargewichtsmittelwert $\overline{M}_\eta$

Weitere interessante Aufschlüsse über die Vorgänge bei der HNO_3 -Behandlung ergeben sich aus der Bestimmung des Molekulargewichts nach verschiedenen Abbauezeiten. Derartige Untersuchungen wurden auch an lösungs- und schmelzkristallisiertem PE durchgeführt [47, 50, 79].

Die Abbildungen 34 a und b zeigen die Änderungen der spezifischen Viskosität $[\eta]$ bzw. des Viskositätsmittels $\overline{M}_\eta$ als Funktion der Abbauezeit. Aus beiden Darstellungen ist zu entnehmen, daß das Molekulargewicht bei kurzen Behandlungszeiten sehr stark abfällt. Nach etwa 10 h erreicht die spezifische Viskosität einen niedrigen Grenzwert, der sich bei weiterer HNO_3 -Einwirkung nur noch sehr langsam weiter verringert, obwohl in diesem Stadium, wie aus Abbildung 30 zu entnehmen ist, ein relativ starker Gewichtsverlust zu verzeichnen ist. Der stärkste Rückgang des Molekulargewichts

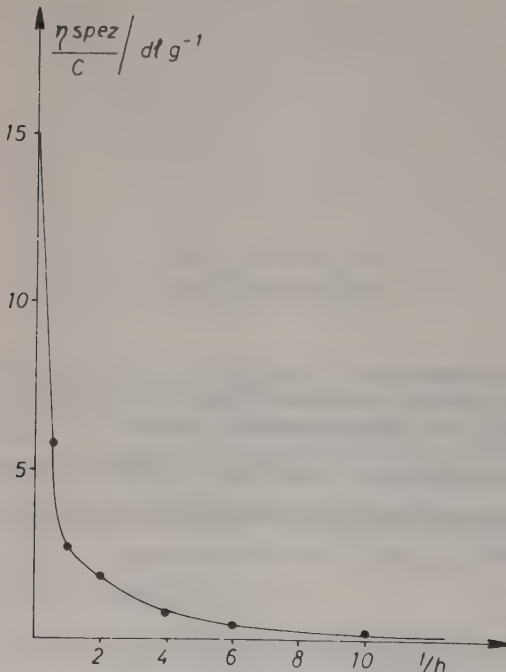


Abb. 34a: Änderung der spezifischen Viskosität von mit c. Salpetersäure bei 60°C oxidiertem Hostalen GUR als Funktion der Abbauezeit.

von $\approx 1.5 \cdot 10^6$ auf $\approx 10^4$ findet praktisch noch innerhalb der Induktionsperiode, d.h. innerhalb der ersten 6 h statt. Zu diesem Zeitpunkt liegt erst ein sehr geringer Gewichtsverlust von etwa 2 % vor.

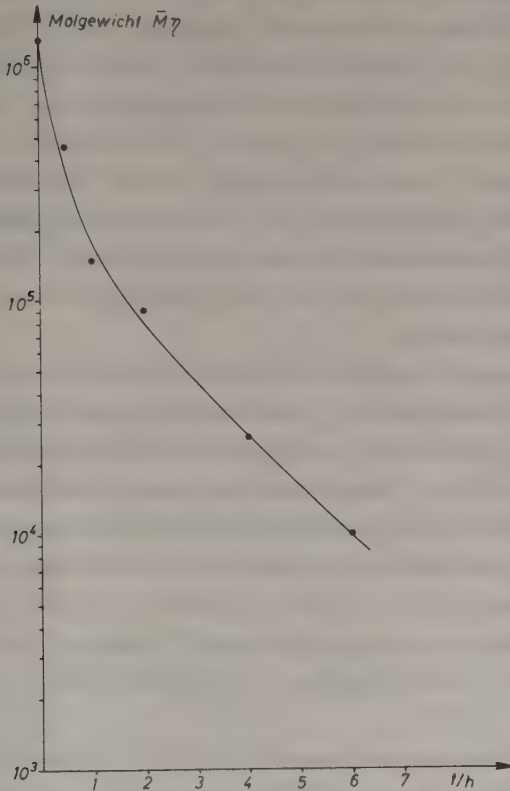


Abb. 34b: Abnahme des viskosimetrisch bestimmten Molekulargewichts von mit c. Salpetersäure bei 60°C oxidiertem Hostalen GUR als Funktion der Abbauzeit.

Da die Viskositätsmessungen keinen Einblick in die Molekulargewichtsverteilung geben, können Anhaltspunkte für das Vorliegen von extended-chain-Kristallen neben Lamellenkristallen nicht gefunden werden.

6.4.6. Kernresonanzmessungen

Einen Aufschluß über den Ordnungszustand von teilkristallinen Polymeren kann man mit Hilfe der magnetischen Kernresonanz erhalten. Hierbei werden primär die Gewichtsanteile von Kettensegmenten mit einer bestimmten, durch die Spin-Spin-Relaxation charakterisierten Beweglichkeit gemessen. Da die Kettensegmente im kristallinen und amorphen Zustand sich in ihren Beweglichkeiten stark unterscheiden [105,106], kann eine näherungsweise Zuordnung der entsprechenden Anteile zum kristallinen und amorphen Zustand versucht werden. Auf die Problematik dieser Zuordnung soll hier nicht eingegangen werden [107], es soll nur an Hand einer reproduzierbaren Zerlegungsmethode von Impuls-NMR-Kurven der Effekt der Oxidation auf Anteile und Relaxationszeiten von Molekülsegmenten unterschiedlicher Beweglichkeit untersucht werden.

Zu einer qualitativen Betrachtung eignen sich die mit dem Impuls-Spektrometer gemessenen Magnetisierungskurven der T_2 -Relaxation nicht so gut wie die zugehörigen Resonanzkurven, die durch Fourier-Transformation aus den Relaxationskurven erhalten werden (siehe Abb.35). Diese Kurven entsprechen den mit einem Breitlinien-Spektrometer meßbaren Signalen, jedoch ohne die bei diesen Geräten unvermeidliche Verzerrung durch die Feldmodulation. Infolge dieser hohen Auflösung werden Anteile mit großer Relaxationszeit, d.h. kleiner Linienbreite, sichtbar, die mit einem Breitlinien-Spektrometer nicht erfaßt werden können. So zeigt sich ab etwa 6 h Oxidationszeit eine sehr schmale Resonanzlinie, die auf niedermolekulare Abbauprodukte schließen läßt.

Über den gesamten Oxidationsprozeß lassen sich, wenn man von dieser sehr schmalen Linie absieht, mit Hilfe einer geeigneten Methode zur Zerlegung der Magnetisierungskurven [107] die NMR-Signale in drei Komponenten zerlegen, deren Anteile in Tabelle 2 aufgeführt sind und von denen die mit der größten Linienbreite (kleinste Relaxationszeit) dem kristallinen Anteil, die beiden anderen dem amorphen Anteil zugeordnet werden können, wobei zwar eine genaue zahlenmäßige Übereinstimmung mit den kalorimetrisch bestimmten Kristallanteilen aus verschiedenen Gründen [107] nicht erwartet werden kann; Zu- und Abnahme der Kristallinität sollte jedoch zumindest qualitativ richtig wiedergegeben werden.

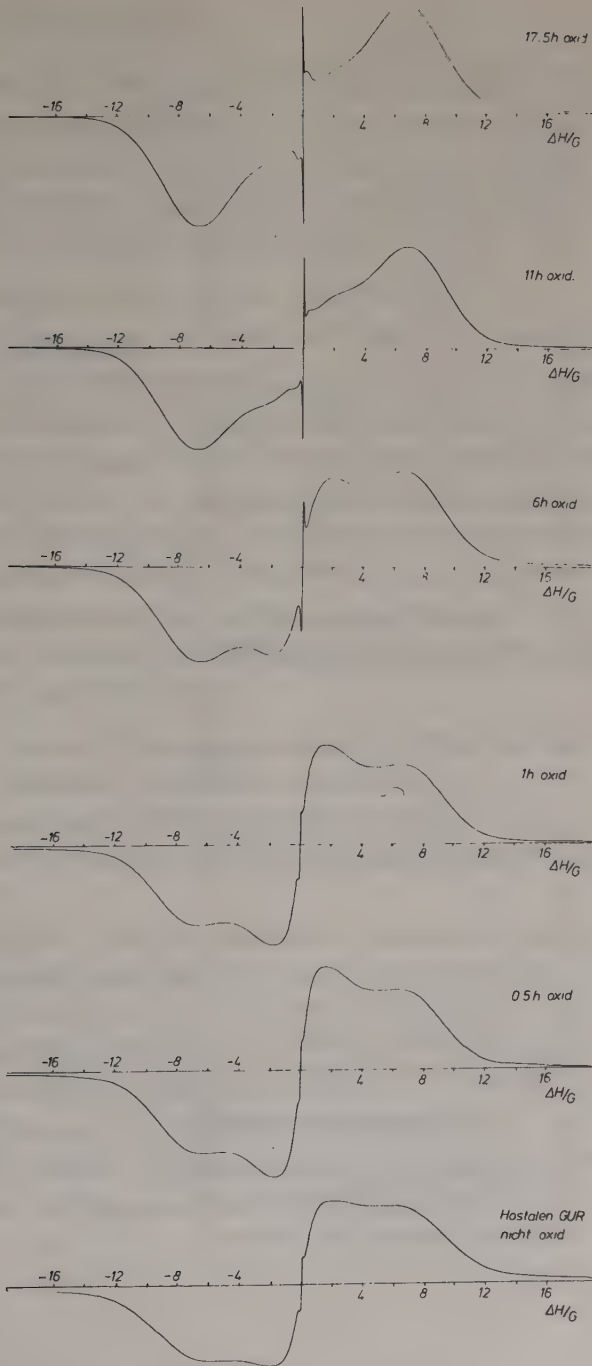


Abb. 35: Aus Magnetisierungskurven berechnete Resonanzkurven (ohne Modulationseffekt) für Hostalen GUR bei verschiedenen Oxidationszeiten; Abbau mit o. Salpetersäure bei 60°C.

Tabelle 2

t_{ox} / h	Gew.-Verlust [%]	Kristallanteil aus DSC-Messg. [%]	kristalline (breite) Komponente [%]	amorphe Komponenten mittlere [%]	amorphe Komponenten schmale [%]
0	—	62	39	57	4
0.5	< 0.1	62	39.9	57	3.1
1	< 0.1	64	41	56.2	2.8
6	1.8	71	58.6	40.8	0.5
11	12	77	66.4	32.4	0.4
17.5	23	83	76.9	22.7	0.35

7. Zusammenfassung

Morphologie und Eigenschaften von faserigen PE-Kristallen, wie sie bei der scherungsinduzierten Kristallisation aus Lösung entstehen und in einem mit Ziegler-Natta-Katalysatoren "in situ" polymerisiertem PE vorliegen, wurden in der vorliegenden Arbeit untersucht. Dabei wurden neben physikalischen auch chemische Untersuchungsmethoden herangezogen.

Die Ergebnisse werden wie folgt zusammengefaßt:

A) Shish-kebabs

1) Aus den elektronenmikroskopischen Aufnahmen ist zu entnehmen, daß die scherungsinduzierte Kristallisation zwischen 90 und 105°C zu faserigen Kristallen führt. Die faserigen Kristalle bestehen aus einem Rückgrat, das von Lamellen überwachsen ist. Das eigentliche Rückgrat ist sehr dünn und meistens durch einen Schleier von Mikrofibrillen (tie-molecules) verdeckt. Die lamellaren Überwachungen lassen sich durch Lösungsmittel auch bei Temperaturen oberhalb der Kristallisationstemperatur nicht weglösen. Daraus kann geschlossen werden, daß die Ketten mit den Rückgraten molekular verbunden sind und der Wachstumsprozeß direkt zur Shish-kebab-Struktur führt.

2) Die Kristallisationstemperatur beeinflusst die Morphologie sowie die thermischen und mechanischen Eigenschaften dieser Kristalle.

Mit steigender Kristallisationstemperatur verschiebt sich das Schmelzmaximum zu höheren Temperaturen und die Ausbildung einer Schulter am Schmelzende wird stärker.

Die Kristalle zeigen nur geringe Tendenz, sich durch Tempern zu stabilisieren. Dabei ist charakteristisch, daß beim Tempern im Schmelzmaximum ein Teil der Kristalle ungeschmolzen bleibt und zur vollständigen Relaxation der Moleküle in den Knäuelzustand längeres Erhitzen oberhalb der Schmelztemperatur erforderlich ist. Wie aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen zu entnehmen ist, wachsen die Lamellen beim Tempern seitlich zusammen und werden dicker.

Ein im Vergleich zu lösungskristallisiertem PE deutlicher Überhitzungseffekt wird nur bei 105°C kristallisierten Shish-kebabs gefunden.

3) Von Bedeutung für das thermomechanische Verhalten ist die starke Kontraktion der Fasern beim Aufschmelzen, deren Ursachen sowohl im Vorhandensein von aus tie-molecules bestehenden Mikrofibrillen als auch in den teilweise gestrecktkettig kristallisierten Ketten im Rückgrat liegen. Aus der Kontraktion unter Belastung wird gefolgert, daß die Ketten in den Rückgraten mit steigender Kristallisations-temperatur perfekter angeordnet werden und mechanisch stärker belastbar sind.

Das Zug-Dehnungsverhalten ist charakterisiert durch geringe Reißdehnung und hohe E-Modul-Werte, vorausgesetzt, die Kraft wird nur auf den Querschnitt der Rückgrate bezogen.

4) Gegenüber Salpetersäure-Oxidation erweisen sich die Fasern als sehr resistent. Unterschiede zu schmelz- und lösungskristallisiertem PE zeigen sich vor allem im Gewichtsverlust, der Änderung der Schmelzwärme und der Verminderung des Schmelzpunktes.

Die starke Schrumpfabnahme und das Fehlen der Schultern in den DSC-Kurven nach kurzen Oxidationszeiten sind auf die Spaltung von leicht zugänglichen Mikrofibrillen zurückzuführen, die - je nach Kristallisationsbedingungen - verschieden in Konkurrenz zu den Rückgraten die Verbindung zwischen den Lamellen herstellen.

Mit steigender Kristallisationstemperatur erhöht sich die kristallisierte Kettenlänge. In kurzzeitig oxidierten und anschließend getemperten Shish-kebabs lassen sich kalorimetrisch extended-chain-Kristalle nachweisen, deren Anteil in einer bei 105°C kristallisierten Probe bei 7 % liegt.

B) "In situ" polymerisiertes PE

1) Die Ziegler-Natta-Polymerisation führt im Falle des Hostalen GUR zu "blumenkohlähnlichen" Partikeln, die untereinander durch Fibrillen verbunden sind.

2) Das Schmelzverhalten entspricht dem von lamellar kristallisiertem Material. Aufgrund des hohen Molekulargewichts und der unter Spannung erfolgenden Kristallisation sind auch die Ketten in den amorphen Bereichen, wie aus NMR-Messungen hervorgeht, im wesentlichen fest fixiert. Dadurch wird eine Erhöhung des Schmelzpunktes durch Tempern unterbunden.

3) Durch Salpetersäureabbau werden bevorzugt die Mikrofibrillen zerstört. Gewichtsabnahme, Änderung der Schmelzwärme und durch Oxidation unveränderte Überhitzung entsprechen dem Verhalten von schmelzkristallisiertem PE.

Die starke Verminderung der Schmelztemperatur durch kurze Oxidation deutet dagegen wie bei Shish-kebabs auf tie-molecules und stark verspannte Ketten hin, die auch die Ursache für die hohe Schmelztemperatur sind.

Der wesentliche Unterschied zwischen Hostalen GUR und Shish-kebabs liegt darin, daß in den Rückgraten der Shish-kebabs zusätzlich gestrecktkettig kristallisierte Moleküle vorhanden sind, während vergleichbare Strukturen im Hostalen GUR offensichtlich nicht vorliegen.

8. Literaturverzeichnis

- [1] A.J.PENNINGS und A.M.KIEL; Kolloid-Z.Z.Polym. 205, 160 (1965)
- [2] A.J.PENNINGS, J.M.A.A. VAN DER MARK und H.C.BOLJ; Kolloid-Z. Z.Polym. 236, 99 (1970)
- [3] B.WUNDERLICH; Macromolecular Physics, Vol.I, New York - London, 1973
- [4] H.HABERKORN, H.HENDUS und G.KANIG; Angew. Makromol. Chem. 40/41, 325 (1974)
- [5] W.HECKMANN und U.JOHNSEN; Colloid & Polym. Sci. 252, 826 (1974)
- [6] A.KELLER und M.J.MACHIN; J.Macromol.Sci. B1, 41 (1967)
- [7] A.G.WIKJORD, R.S.J.MANLEY; J.Macromol.Sci. B2, 501 (1968)
- [8] A.J.PENNINGS; J.Polym.Sci. Part C, 16, 1799 (1967)
- [9] A.G.WIKJORD, R.S.J.MANLEY; J.Macromol.Sci. B4, 397 (1970)
- [10] A.G.WIKJORD, R.S.J.MANLEY und D.H.PAGE; J.Macromol.Sci. B4, 413 (1970)
- [11] E.KOBAYASHI, T.HIGASHIMURA und S.OKAMURA; J.Polym.Sci. A1, 1519 (1967)
- [12] Z.PELZBAUER und R.S.J.MANLEY; J.Macromol.Sci. B4, 761 (1970)
- [13] K.SAKAOKU, H.G.CLARK und A.PETERLIN; J.Polym.Sci. A2,6, 1035 (1968)
- [14] A.J.PENNINGS, J.M.A.A.VAN DER MARK und A.KIEL; Kolloid-Z.Z.Polym. 237, 336 (1970)
- [15] A.KELLER; J.Polym.Sci. 15, 31 (1955)
- [16] E.H.ANDREWS; Proc.R.Soc. A 277, 562 (1964)
- [17] J.H.SOUTHERN, N.WEEKS, R.S.PORTER und R.G.CRYSTAL; Makromol. Chem. 162, 19 (1972)
- [18] A.KELLER; Phil. Mag 2, 1171 (1957)
- [19] E.W.FISCHER; Z.Naturforsch. 12a, 753 (1957)
- [20] P.H.GEIL in "Polymer Single Crystals", Wiley (Intersci.), New York (1963)
- [21] J.HEBER; Kolloid-Z.Z.Polym. 189, 112 (1963)
- [22] L.MANDELKERN; Chem.Revs. 56, 903 (1956)
- [23] W.THOMSON; Phil. Mag. 42, 448 (1871)
- [24] M.JAFFÉ und B.WUNDERLICH; Kolloid-Z.Z.Polym. 216/217, 203 (1967)
- [25] K.H.ILLERS; Europ. Polym.J. 10, 911 (1974)

- [26] E.W. FISCHER und G. HINRICHSSEN; Kolloid Z. Z. Polym. 213, 93 (1966)
- [27] K.H. ILLERS und H. HENDUS; Makromol. Chem. 113, 1 (1968)
- [28] G.I. TAYLOR; Phil. Trans. Royal Soc. A233, 289 (1923)
- [29] A.J. PENNINGS und M.F.J. PIJPERS; Macromolecules 3, 261 (1970)
- [30] D.J. BLUNDELL, A. KELLER und A.J. KOVACS; J. Polym. Sci. B4, 481 (1966)
- [31] T. KAWAI, T. MATSUMOTO, M. KATO und H. MAEDA; Kolloid-Z. Z. Polym. 222, 1 (1968)
- [32] S. TORZA; J. Polym. Sci., Polym. Phys. 13, 43 (1975)
- [33] A.J. MC HUGH und J.M. SCHULTZ; Kolloid-Z. Z. Polym. 251, 193 (1973)
- [34] D.A. BLACKADDER und H.M. SCHLEINITZ; Nature 200, 778 (1963)
- [35] F.C. FRANK, A. KELLER und M.R. MACKLEY; Polymer 12, 467 (1971)
- [36] M.R. MACKLEY; Kolloid-Z. Z. Polym. 253, 261 (1975)
- [37] M. JAMET und R. PERRET; C.R. Acad. Sc. Paris, 227, 941 (1973)
- [38] A.J. PENNINGS und J.M.A.A. VAN DER MARK; Rheol. Acta 10, 174 (1971)
- [39] B. WUNDERLICH, C.M. CORNIER, A. KELLER und M.J. MACHIN;
J. Macromol. Sci.-Phys. B1, 93 (1967)
- [40] A. KELLER und F.M. WILLMOUTH; J. Macromol. Sci.-Phys. B6, 493 (1972)
- [41] M. COOPER und R.S.J. MANLEY; J. Macromol. Sci.-Phys. B10, 59 (1974)
- [42] D. KRUEGER und G.S.Y. YEH; J. Macromol. Sci.-Phys. B6, 3, 431 (1972)
- [43] T. NAGASAWA und Y. SHINOMURA; J. Polym. Sci.-Phys. 12, 2291 (1974)
- [44] A.J. MC HUGH und E.H. FORREST; J. Macromol. Sci.-Phys. B11, 219 (1975)
- [45] A.J. PENNINGS, A. ZWIJNENBURG und R. LAGEVEEN; Kolloid-Z. Z. Polym. 251, 500 (1973)
- [46] A. ZWIJNENBURG und A.J. PENNINGS; Kolloid-Z. Z. Polym. 253, 452 (1975)
- [47] R.P. PALMER und A.J. COBBOLD; Makromol. 74, 174 (1964)
- [48] A. PETERLIN, G. MEINEL und H.G. OLF; J. Polym. Sci. B4, 399 (1966)
- [49] D.J. BLUNDELL und A. KELLER; J. Polym. Sci. A-2 5, 991 (1967)
- [50] K.H. ILLERS; Makromol. Chem. 118, 88 (1968)
- [51] A. KELLER und Y. UDAGAWA; J. Polym. Sci. A-2 9, 1793 (1971)
- [52] A. KELLER, E. MARTUSCELLI, P.J. PRIEST und Y. UDAGAWA;
J. Polym. Sci. A-2 9, 1807 (1971)
- [53] D.J. PRIEST; J. Polym. Sci. A-2 9, 1777 (1971)
- [54] A. KELLER, W. MATTREYER und F.H. WINSLOW; J. Polym. Sci. 62, 291 (1962)
- [55] I.R. HARRISON und E. BAER; J. Polym. Sci. A-2 9, 1305 (1971)

- [56] J. BAUDISCH, J. DECHANT, D. VAN NGHI, B. PHILIPP und C. RUSCHER;
Faserforsch. Textiltech. 19, 62 (1968)
- [57] B. WUNDERLICH und A. MIYAGI; J. Polym. Sci. A-2 10, 2073 (1972)
- [58] I. R. HARRISON und E. BAER; J. Colloid Interface Sci. 31, 176 (1969)
- [59] J. M. STELLMAN und A. E. WOODWARD; J. Polym. Sci. A-2 9, 59 (1971)
- [60] A. KELLER; Rep. Progr. Phys. 31(2), 623 (1968)
- [61] N. WIEMERS und G. WEGNER; Makromol. Chem. 175, 2719 (1974)
- [62] G. HINRICHSSEN, E. W. FISCHER und G. WEGNER; Ber. Bunsenges. Physikal.
Chem. 74, 832 (1972)
- [63] H. J. STERZEL, E. W. FISCHER und G. WEGNER; Kolloid-Z. Z. Polym. 251,
980 (1973)
- [64] G. KANIG; Kolloid-Z. Z. Polym. 251, 782 (1973)
- [65] K. H. ILLERS; Makromol. Chem. 127, 1 (1969)
- [66] D. A. BLACKADDER und P. J. VINCENT; Polymer 15, 2 (1974)
- [67] G. N. PATEL, L. D'ILARIO und A. KELLER; Makromol. Chem. 175, 983 (1974)
- [68] H. D. CHANZY, J. F. REVOL, R. H. MARCHESSAULT und A. LAMANDÉ;
Kolloid-Z. Z. Polym. 251, 563 (1973)
- [69] H. GIESEKUS; Rheol. Acta 5, 239 (1966)
- [70] R. CHIANG; J. Phys. Chem. 69, 1645 (1965)
- [71] H. D. KEITH, F. J. PADDEN und R. G. VADIMSKY; J. Appl. Phys. 37, 4027 (1966)
- [72] C. M. CORMIER und B. WUNDERLICH; J. Polym. Sci. 4, 666 (1966)
- [73] C. M. L. ATKINSON, J. A. LARKIN und M. J. RICHARDSON; Polymer 10, 127
(1969)
- [74] T. W. HUSEBY und H. E. BAIR; J. Polym. Sci. B5, 265 (1967)
- [75] A. M. RIJKE und L. MANDELKERN; J. Polym. Sci. A-2 8, 225 (1970)
- [76] P. J. FLORY und A. VRIJ; J. Am. Chem. Soc. 85, 3548 (1963)
- [77] B. WUNDERLICH, L. MELLILO, C. M. CORMIER, T. DAVIDSON und G. SYNDER;
J. Macromol. Sci. B3, 485 (1967)
- [78] T. AMANO, E. W. FISCHER und G. HINRICHSSEN; J. Macromol. Sci. B3,
209 (1969)
- [79] A. PETERLIN und G. MEINEL; J. Polym. Sci. B3, 1059 (1965)
- [80] D. J. BLUNDELL, A. KELLER und T. M. CONNOR; J. Polym. Sci. A-2 5,
991 (1967)
- [81] F. H. WINSLOW, M. Y. HELLMAN, W. MATREYK und R. SALOVEY;
J. Polym. Sci. B5, 89 (1967)
- [82] R. F. WILLMOUTH, A. KELLER, I. M. WARD, und T. WILLIAMS;
J. Polym. Sci. A-2 6, 1627 (1968)

- [83] A.KELLER und Y.UDAGAWA; J.Polym.Sci. A-2 8, 19 (1970)
- [84] H.D.KEITH und F.J.PADDEN; J.Appl.Phys. 35, 1270 (1964)
- [85] H.G.ELIAS; Makromoleküle, Hüthig u.Wepf Verlag, Basel - Heidelberg,
(1975)
- [86] G.WÜBKEN; Dissertation, TH Aachen (1974)
- [87] P.BARHAM und A.KELLER; J.Polym.Sci. Part B, 13, 197 (1975)
- [88] P.F.DISMORE und W.O.STATTON; J.Polym.Sci. C 13, 133 (1966)
- [89] W.O.STATTON, J.L.KOENIG und M.HANNON; J.Appl.Phys. 41, 4290 (1970)
- [90] F.C.FRANK; Proc.Roy.Soc. London A 319, 127 (1970)
- [91] I.SAKURADA, I.TAISUKE und N.KATSUHIKO; J.Polym.Sci. C 15, 75 (1966)
- [92] A.PETERLIN; J.Polym.Sci. A2, 7, 1151 (1969)
- [93] A.J.PENNINGS, C.J.H.SCHOUTETEN und A.M.KIEL; J.Polym.Sci. C 38,
167 (1972)
- [94] B.WUNDERLICH; Macromolecular Physics, Vol.II, New York - London (1976)
- [95] DOS 195,1567 (1970), Crown-Zellerbach Corp.
- [96] V.FRANZEN; Synthetisches Papier, Vortrag Bad Nauheim, April 1974
- [97] P.BLAIS und R.S.J.MANLEY; J.Polym.Sci. A-1, 6, 291 (1968)
- [98] P.INGRAM und A.SCHINDLER; Die Makromol.Chem. 111, 267 (1968)
- [99] A.KELLER und F.M.WILLMOUTH; Die Makromol.Chem. 121, 42 (1969)
- [100] G.HENRICI-OLIVÉ und S.OLIVÉ; Katalyse-Kinetik-Mechanismen,
Verlag Chemie, Weinheim (1969)
- [101] R.J.L.GRAFF, G.KORTLEVE und C.G.VONK; J.Polym.Sci. B 8, 735 (1970)
- [102] H.CHANZY, A.DAY und R.H.MARCHESSAULT; Polymer 8, 567 (1967)
- [103] H.HENDUS und K.H.ILLERS; Kunststoffe 57, 193 (1967)
- [104] E.W.FISCHER und G.HINRICHSEN; Kolloid-Z.Z.Polym. 213, 28 (1966)
- [105] H.G.ZACHMANN; Kolloid-Z.Z.Polym. 251, 951 (1973)
- [106] O.PHAOVIBUL, J.LOBODA-ČACKOVIĆ, H.ČACKOVIĆ und R.HOSEMANN;
Die Makromol.Chem. 175, 2991 (1974)
- [107] W.KLÜVER; Diplomarbeit, Marburg März 1975.

Lebenslauf

- 30.1.1945 geboren in Iserlohn
- 1951 - 1955: Volksschule in Dahlsen
- 1955 - 1962: Städtische Realschule in Iserlohn
- 1962 - 1965: Lehre als Chemielaborant bei Firma Bakelite GmbH,
Letmathe
- 1965 - 1968: Ausbildung zum grad. Chemie-Ingenieur an der
Ingenieurschule Fresenius in Wiesbaden
- 15.10.1968: Beginn des Chemiestudiums in Marburg
- Nov. 1969: Vordiplom
- Dez. 1971: Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
- 1.3.1972 -
7.6.1973: Diplomarbeit unter Anleitung von
Herrn Prof. Dr. W. Ruland
- August 1973: Beginn der vorliegenden Arbeit am Institut für
Polymere, Universität Marburg.

